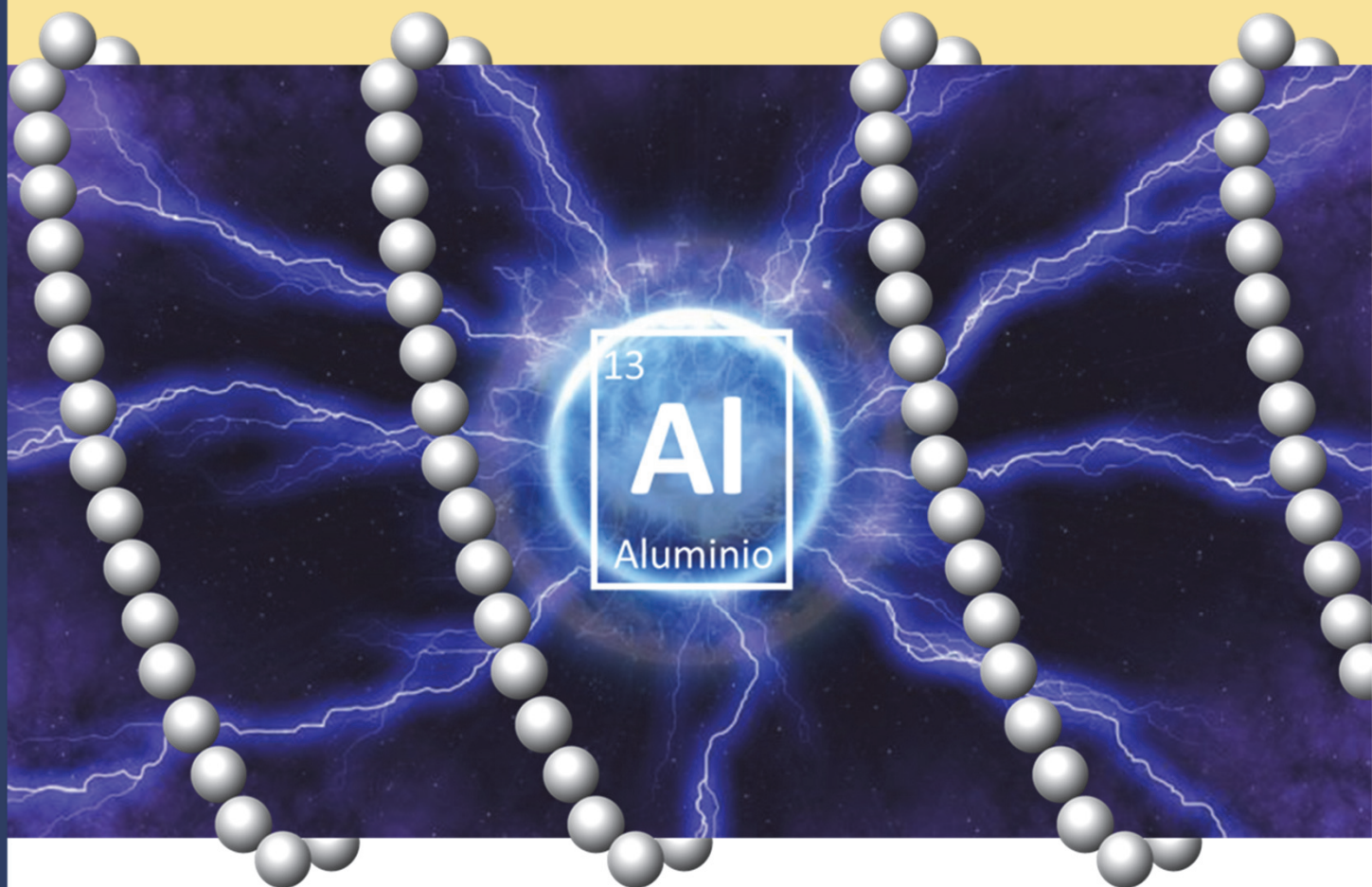




TESIS DOCTORAL

Geles poliméricos preparados a partir de mezclas eutécticas profundas y su aplicación como electrolitos para baterías secundarias de aluminio

Álvaro Miguel Ortega



Madrid, 2020

Geles poliméricos preparados a partir de mezclas eutécticas profundas y su aplicación como electrolitos para baterías secundarias de aluminio

Tesis escrita por
Álvaro Miguel Ortega
Graduado en química

Para optar al título de
Doctor en Química Aplicada

Dirigida por
Dra. Pilar Tiemblo Magro

Grupo de Materiales Poliméricos Heterogéneos
Departamento de Química-Física
Instituto de ciencia y tecnología de polímeros ICTP-CSIC

*Cualquier tecnología suficientemente avanzada
es indistinguible de la magia.*

Arthur C. Clarke

Código QR a la versión digital



URL: <https://cutt.ly/bgOMSZZ>

Dedicado a mis padres Marcelo y Cristina,
a mi hermana Bea y mi pareja Celia.
La mitad de este trabajo es fruto de vuestro esfuerzo.

Sin su familia, el hombre, solo en el mundo tiembla de frío.

André Maurois

Tres años parece mucho tiempo hasta que te das cuenta de que ya se han pasado. Desde luego han sido años de crecimiento tanto profesional como personal, y toda la gente que me ha acogido y acompañado en este corto trayecto ha contribuido a ello. Me gustaría agradecer en primer lugar a mi directora Pilar, la confianza depositada en mí en el principio, en marzo de 2018, así como su apoyo constante. Gracias por acogerme y ayudarme a superar este reto que supone querer llegar a ser doctor. También agradecer a Proyecto Salbage (H2020-FETOPEN-1-2016-2017, GA nº 766581) por la financiación recibida, que ha permitido sacar adelante este trabajo.

También quiero agradecer a Nuria, de algún modo co-directora, su cercanía. Siempre dispuesta a echar una mano con una sonrisa. Gracias a mi tutora Laura por ayudarme con la burocracia universitaria, y a Jesús Rodríguez Procopio, coordinador del programa de Doctorado en Química Aplicada, por resolver rápidamente mis múltiples dudas. También gracias Ana, Paco, y Mikel por abrirme las puertas de vuestro laboratorio y enseñarme, con paciencia, a manejar en una *glove box*.

Por supuesto quiero agradecer todo el tiempo que he pasado junto a mis compañeros del grupo HEMPOL, sin buenos compañeros todo esto hubiera costado mucho más. Gracias a Víctor, y a Ely y Arancha (Aranchely para ser exactos) por los buenos ratos que hemos compartido, por estar siempre disponibles para cualquier cosa que surgió. Enorme agradecimiento también a Francisco, por ser tan buen compañero y mejor persona.

Quiero dar las gracias a un compañero y amigo, con quien he compartido muchas horas, y ha terminado siendo un apoyo fundamental para afrontar la recta final de la tesis. Gracias Jesús por tu generosidad sin límite, y por ayudarme a iniciar el camino. No quiero olvidarme tampoco de agradecer a Teresa y Gary su buen trato y disponibilidad.

Es necesario un agradecimiento muy especial a muchos compañeros con los que he estado compartiendo hora tras hora y comida tras comida. Gracias Tamara, Susana, y Rosa, sois todo amor y simpatía. A Quique, por sacarte siempre una carcajada. Gracias Cristina, Mario, Luis, Laia, Isabel, Pilar... todos los días se nos quedaban un poquito más pequeñas las mesas del comedor. Gracias a Esperanza, Charo, Marimar, Isabel, Malú, Julio y demás miembros del departamento, con quienes he podido compartir laboratorio, pero sobre todo comidas y festejos. Una mención especial para todos los compañeros con los que he compartido laboratorio mientras terminaban su trabajo fin de master, fin de carrera o prácticas, y han sido igualmente miembros temporales del departamento.

Gracias al personal del ICTP, sin los cuales no habría avances. Gracias al servicio de administración, en especial a María Jesús, a la que solemos hacer caso tras la segunda bronca. Gracias al servicio de caracterización sin los que nunca sabríamos qué estamos haciendo realmente. Gracias al servicio de Mantenimiento, Infraestructura e Informática: Manuel, Alberto y Carlos, unos especialistas en solucionar problemas.

Para terminar me gustaría agradecer, con un amor y cariño infinito, a mis padres Marcelo y Cristina todos sus años de sacrificio. Gracias por estar ahí SIEMPRE, con mayúsculas, por vuestra ayuda incondicional. Gracias igualmente a mi hermana Bea, por esa pasión con la que vives, tan contagiosa. Que pueda seguir compartiendo estos pasitos con vosotros muchos años más. Os quiero.

A Celia, mi compañera de aventuras. Las gracias son infinitas por todo. Principalmente por aguantarme, pero sobre todo por acompañarme en el camino, por cuidarme y alimentarme tan bien. Eres la mejor. Te quiero.

No quiero olvidarme de mis tíos, primos, abuelos, y de amigos como Javi, Guille, Miguel o Adri. Gracias a todas las personas junto a las que he caminado hasta el fin de esta etapa. Ahora a por la siguiente...

Contenido	Pág
Índice de figuras y esquemas	VII
Índice de tablas	XV
Índice de ecuaciones	XVII
Glosario de términos y abreviaturas	XIX
Resumen de la tesis	XXI
Introducción General	1
1. ¿Qué son y por qué usar baterías?	3
1.1. Las baterías más avanzadas: baterías de litio o LIBs.....	7
1.2. El fin de la hegemonía del litio.....	9
2. Aluminio: un candidato abundante.....	11
2.1. Baterías primarias de aluminio.....	12
2.2. Baterías secundarias de aluminio.....	13
3. El reto de la electrodeposición reversible de aluminio.....	14
3.1. Electrodeposición a partir de <i>Room Temperature</i> <i>Ionic Liquids</i> , RTILs	15
3.2. Electrodeposición a partir de <i>Deep Eutectic Solvents</i> , DES	15
3.3. Cátodos de azufre y electrolitos AlCl_3 :amida.....	19
4. Electrolitos sólidos para almacenamiento de energía	20
5. Descripción del objetivo.....	22
6. Estructura de la tesis.....	23
Referencias bibliográficas.....	26
 Capítulo 1. Electrolitos poliméricos tipo gel de aluminio: metodología y caracterización	 35
1. Metodología en 2 pasos.....	37
1.1. Materiales.....	40
1.2. Parte experimental.....	40

Contenido

2. Metodología para la preparación de electrolitos de aluminio.....	42
2.1. Materiales.....	44
2.2. Parte experimental.....	45
3. Técnicas de caracterización específicas para electrolitos de Al	47
3.1. Propiedades mecánicas: viscosidad y elasticidad.....	47
3.2. Caracterización espectroscópica: FT-IR y Raman	48
3.3. Caracterización mediante ^{27}Al -RMN	51
3.4. Electroquímica: voltametría cíclica y conductividad	51
Referencias bibliográficas.....	54

Capítulo 2. Metodología en 2 pasos para electrolitos sensibles a la humedad y el oxígeno atmosférico 57

1. Introducción.....	59
2. Parte experimental.....	62
2.1. Materiales.....	62
2.2. Caracterización.....	62
3. Resultados	63
3.1. Separación de fase y composición	64
3.2. Propiedades térmicas.....	68
3.3. Comportamiento reológico.....	71
3.4. Conductividad iónica.....	73
4. Resumen y conclusiones	75
Referencias bibliográficas.....	77

Capítulo 3. Polímeros para el diseño de electrolitos de aluminio tipo gel..... 81

1. Introducción.....	83
2. Parte experimental.....	85
2.1. Materiales.....	85
2.2. Preparación del electrolito	87
3. Resultados	87

3.1. Ensayos de solubilidad de los polímeros en U150.....	88
3.1.1. Polímeros solubles en U150	88
3.1.2. Polímeros insolubles en U150	90
3.2. Efecto del tamaño de partícula.....	92
3.3. Estado de agregación del polímero a la temperatura de mezclado	94
4. Resumen y conclusiones	96
Referencias bibliográficas.....	98
 Capítulo 4. Geles de PEO, PDMS y PCL para electrolitos de aluminio	99
1. Introducción.....	101
2. Parte experimental.....	103
2.1. Materiales.....	103
2.2. Preparación de los geles.....	104
3. Resultados	104
3.1. Electrolitos tipo gel de PEO	104
3.1.1. Viscosidad de los geles de PEO	106
3.1.2. Electroquímica de los geles de PEO	110
3.2. Electrolitos tipo gel de PDMS	116
3.2.1. Viscosidad de los geles de PDMS	116
3.3. Electrolitos tipo gel de PCL.....	118
3.4. Comportamiento electroquímico de los geles de PDMS y PCL	120
4. Resumen y conclusiones	123
Referencias bibliográficas.....	125
 Capítulo 5. Estructura molecular de los electrolitos tipo gel para baterías de aluminio	129
1. Introducción.....	131
2. Parte experimental.....	133
3. Resultados	133

Contenido

3.1. Caracterización estructural de geles de PEO por espectroscopia FT-IR	133
3.2. Especiación de uralumina pura y gelificada: Raman y ^{27}Al -RMN.....	140
4. Simulación computacional de uralumina y geles de PEO.....	144
5. Caracterización estructural de electrolitos de PDMS	155
6. Caracterización estructural de electrolitos de PCL	159
7. Resumen y conclusiones	164
Referencias bibliográficas.....	166

Capítulo 6. Formación de geles de acetamidinoalumina y poli (óxido de etileno) 169

1. Introducción.....	171
2. Parte experimental.....	173
2.1. Materiales.....	173
2.2. Preparación de los geles.....	173
2.3. Caracterización.....	173
3. Resultados	174
3.1. Viscosidad de los geles de PEO y AL250	174
3.2. Caracterización estructural por FT-IR	177
3.3. Caracterización electroquímica de los geles.....	182
4. Resumen y conclusiones	187
Referencias bibliográficas.....	188

Conclusiones Generales 189

Publicaciones derivadas de esta tesis.....	196
Participación en congresos especializados.....	196
Actividades complementarias	197

Apéndices.....	199
Apéndice I. Hidrogeles de PEO: viscoelasticidad.....	201
1. Introducción.....	201
2. Parte experimental.....	204
2.1. Materiales.....	204
2.2. Procedimiento	204
3. Resultados	205
4. Resumen y conclusiones	207
Referencias bibliográficas.....	209
Apéndice II Compuestos de inclusión.....	211
1. Introducción.....	211
2. Parte experimental.....	213
2.1. Materiales.....	213
2.2. Procedimiento	213
3. Resultados	214
3.1. Análisis de CI de distintas geometrías por FT-IR	215
3.2. Análisis estructural de PEO en CI trigonales por FT-IR	217
3.3. Compuestos de inclusión y electrolitos.....	223
4. Resumen y conclusiones	224
Referencias bibliográficas.....	226

Índice de figuras y esquemas Pág

Introducción General

Figura IG.1. Microfotografía de un crecimiento dendrítico sobre una superficie	4
Figura IG.2. Esquema de la SEI: algunos de sus componentes, morfología y tamaño.....	6
Figura IG.3. a) Esquema de una celda electroquímica tipo Daniell. Ejemplos de formatos de baterías: b) cilíndrica, c) prismática, d) pila de botón y e) de bolsa o <i>pouch-cell</i>	7
Figura IG.4. Comparación de a) capacidad específica y b) capacidad volumétrica de litio y otros metales; c) energía específica y densidad energética de litio y otros metales. Adaptado con permiso de <i>Chem. Rev.</i> 2018 , <i>118</i> , 23, 11433-11456. Copyright (c) 2018 American Chemical Society	10
Figura IG.5. Reacción de formación del DES AlCl_3 :urea con $[\text{AlCl}_3]=1,5$	18

Capítulo 1

Figura 1.1. Comparación de los métodos en uno (arriba), y dos pasos (abajo).....	39
Figura 1.2. Esquema del método estándar de preparación de los electrolitos tipo gel de aluminio	46
Figura 1.3. a) Ejemplo del test del vaso invertido para electrolitos de PEO, b) test de elasticidad.....	48
Figura 1.4. Pastillas de ZnSe para medir infrarrojo por transmisión	49
Figura 1.5. Gel preparado para medir Raman y ^{27}Al -RMN	50
Figura 1.6. a) Partes de la celda electroquímica desmontada; b) celda montada preparada para medir; y c) recipiente para medir electroquímica fuera de la caja de guantes manteniendo la atmósfera anhidra	52

Capítulo 2

- Figura 2.1.** Imagen del electrolito EMITFSI-2 junto con las imágenes de microscopia óptica. El círculo discontinuo señala la zona con mayor concentración de líquido. El círculo sólido señala la zona con mayor concentración de polímero. El aumento y el tamaño de campo en ambas imágenes es 50x y 265 x 199 μm , respectivamente. 65
- Figura 2.2.** Espectros de infrarrojo ente 1300 y 1160 cm^{-1} de EMITFSI/LiTFSI (electrolito líquido), PEO y los electrolitos sólidos EMITFSI-1, EMITFSI-2 y EMITFSI-2a 66
- Figura 2.3.** Representaciones de las morfologías a nivel microscópico de a) membrana densa y homogénea, y b) membrana densa con separación de fases 67
- Figura 2.4.** Calorimetrías de los electrolitos obtenidos por el *Método en 1 paso* y el *Método en 2 pasos*, PEO puro y PEO reforzado con sepiolita: a) ciclo de calentamiento, b) ciclo de enfriamiento. 69
- Figura 2.5.** Imágenes del test de fluencia a 90 °C de los electrolitos con TPGS-S, EMITFSI-1 y EMITFSI-2; y del electrolito de control análogo a EMITFSI-2 pero sin sepiolita, EMITFSI-2a 72
- Figura 2.6.** a) Conductividad desde -50 a 90 °C durante el ciclo de calentamiento para las muestras EMITFSI-1, EMITFSI-2 y EMITFSI-2a; y b) comparación de los ciclos de calentamiento y enfriamiento para los electrolitos EMITFSI-1 y EMITFSI-2..... 73

Capítulo 3

- Figura 3.1.** Estructura química de la unidad repetitiva de cada una de las matrices poliméricas estudiadas en este capítulo..... 86
- Figura 3.2.** Vídeos del comportamiento reológico de los electrolitos que presentan una interacción débil, con fondo anaranjado. Comportamiento de las mezclas con separación de fase, representado por los polímeros SEBS y PVAc, con fondo rojo..... 88

Figura 3.3. Comparación del tamaño de partícula de los diferentes polímeros. En verde los polímeros que se disuelven e interaccionan con U150, en naranja los polímeros que interaccionan de manera débil o se hinchan con U150, y en rojo los polímeros que ni se disuelven ni interaccionan 93

Figura 3.4. Propiedades térmicas de los polímeros: temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m). Las columnas de color oscuro indican el valor de T_g , y las columnas de color claro la T_m para cada polímero. La línea punteada de color rojo indica la temperatura límite de 70 °C a la que se preparan los PGEs..... 94

Capítulo 4

Figura 4.1. Test del vaso invertido de los electrolitos con baja viscosidad..... 106

Figura 4.2. Imágenes y vídeo de la reología del electrolito PEO9-5/U150, como ejemplo de los geles con elevada viscosidad, clasificados como sólidos (color verde) 107

Figura 4.3. Imágenes del electrolito PEO50-2,5/U150 y vídeos de los electrolitos PEO50-1/U150 y PEO80-1/U150, ejemplo del comportamiento de los electrolitos clasificados como sólidos blandos (color naranja) 107

Figura 4.4. Ejemplo del comportamiento elástico y autorreparable de los geles de PEO y uralumina, a través del electrolito PEO50-1/U150. 109

Figura 4.5. Voltametrías cíclicas de PEO50-1/U150, PEO50-2,5/U150 y PEO50-5/U150, junto con la de uralumina 150 (U150) (ciclo 50). Los colores hacen referencia a la estabilidad dimensional de la **tabla 4.1** 111

Figura 4.6. Voltametrías cíclicas del electrolito líquido U150 junto con las de PEO1-5/U150 y PEO50-5/U150 (aumentadas x 5) (ciclo 50). Los colores hacen referencia a la estabilidad dimensional de la **tabla 4.1** 113

Figura 4.7. Variación de a) conductividad iónica a 25 °C, y b) densidad de corriente para el potencial 0,8 V vs. Al/Al³⁺, respecto a la cantidad de PEO en los electrolitos PEO50/U150 y PEO1-5/U150. Los colores hacen referencia a la estabilidad dimensional de la **tabla 4.1** 114

Figura 4.8. Vídeos e imágenes de la reología de los electrolitos PDMS1-5/U150 y PDMS4-5/U150, y de la mezcla PDMS5-5/U150	117
Figura 4.9. Imágenes y vídeos que muestran la viscosidad de los electrolitos PCL1-5/U150, PCL1-10/U150, y PCL1-20/U150	119
Figura 4.10. Comparación de la densidad de puntos de entrecruzamiento en los polímeros PDMS, PEO y PCL.	120
Figura 4.11. Comparación entre σ (rojo) y j (azul) en función de wt% de PEO50 (estrella), PDMS4 (cuadrado) y PCL (triángulo).....	121
Figura 4.12. Voltametrías cíclicas de los geles PCL1-5/U150, PCL1-10/U150 y PCL1-20/U150, junto a la de U150 (ciclo 50). Los colores se corresponden con la estabilidad dimensional de la tabla 4.4	122
Figura 4.13. Voltametrías cíclicas de los geles PCL1-5/U150, PDMS4-5/U150 y PEO1-5/U150 (ciclo 50). Los colores coinciden con la estabilidad dimensional de las tablas 4.1, 4.3 y 4.4	123

Capítulo 5

Figura 5.1. Espectros de infrarrojo de los electrolitos PEO1-5/U150, PEO9-5/U150, PEO50-5/U150, PEO50-2.5/U150, y PEO50-1/U150, junto a los de PEO, y U150. Los colores rojo, naranja y verde hacen referencia a la clasificación de la viscosidad que se muestra en la tabla 4.1	134
Esquema 5.1. Modos de vibración en el plano (<i>rocking</i> y <i>stretching</i>), y fuera del plano (<i>wagging</i> y <i>twisting</i>). Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.....	135
Figura 5.2. FT-IR de PEO, PEO50-1/U150, el compuesto de inclusión PEO:urea 1:1, y U150.	137
Figura 5.3. Espectros FT-IR de los geles PEO50-5/U135, PEO50-5/U150, PEO sólido y uralumina de dos composiciones: U135 y U150.....	138
Figura 5.4. Espectro Raman de U150 y de los geles PEO50-1/U150 PEO1-5/U150.	140
Figura 5.5. ^{27}Al -RMN de uralumina 150 y del PGE PEO50-1/U150.....	142

Figura 5.6. Propuestas de interacciones entre U150 y PEO deducidas de los datos espectroscópicos.	144
Figura 5.7. Especies presentes en el electrolito U150. Adaptado con permiso de <i>Chem. Sus. Chem.</i> 2020 . DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.	145
Figura 5.8. Geometría optimizada de una molécula de urea enlazada por enlaces de hidrógeno a un oligómero de trietilénglicol terminado en metilo. Adaptado con permiso de <i>Chem. Sus. Chem.</i> 2020 . DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.....	146
Figura 5.9. Estructuras, fórmulas químicas y energías electrónicas de: A-D especies de U150; y 1-5 especies constituyentes de un sistema modelo de formulación $(Et_2O)_2Al_3Cl_9(urea)_2$ calculadas con el nivel de teoría B3LYP-D3(BJ)/ADZP y el modelo de solvatación COSMO. Todas las energías son relativas al producto 1. Adaptado con permiso de <i>Chem. Sus. Chem.</i> 2020 . DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.....	147
Figura 5.10. Espectro FT-IR de U150 (línea gris) y PEO50-1/U150 (línea negra). Frecuencias vibracionales calculadas (intensidad a la derecha) de las especies presentes en las figuras 5.7 y 5.9 (líneas azul y naranja respectivamente). Adaptado con permiso de <i>Chem. Sus. Chem.</i> 2020 . DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.	151
Figura 5.11. Esquema central: Estructura de un gel de PEO y U150. Dibujos circundantes: interacciones de a) modelo 2; b) modelo 3, y c) modelo 1 de la figura 5.9 . Adaptado con permiso de <i>Chem. Sus. Chem.</i> 2020 . DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.	154
Figura 5.12. Espectros FT-IR de PDMS1-5/U150, PDMS4-5/U150, PDMS y U150 entre 3600 y 2700 cm^{-1} . Los colores verde y rojo indican la clasificación de la viscosidad de la tabla 4.3	156
Figura 5.13. Espectros FT-IR de PDMS1-5/U150, PDMS4-5/U150, PDMS4, PDMS1 y U150 entre 1800 y 700 cm^{-1} . Los colores verde y rojo hacen referencia a la clasificación de la viscosidad descrita en la tabla 4.3	157

Figura 5.14. Propuesta de estructura de los electrolitos de PDMS con uralumina	159
Figura 5.15. Espectros FT-IR de U150, urea, PCL, y los electrolitos PCL-5/U150, PCL-10/U150 y PCL-20/U150, entre 3600 y 2800 cm^{-1} . Los colores verde y rojo indican la clasificación de la viscosidad de la tabla 4.4.	159
Figura 5.16. Espectros FT-IR de U150, urea, PCL, y las mezclas PCL-5/U150, PCL-10/U150 y PCL-20/U150, entre 1800 y 1325 cm^{-1} . Los colores verde y rojo indican la clasificación de la viscosidad de la tabla 4.4.	160
Figura 5.17. Espectros FT-IR de U150, urea, PCL, y los electrolitos PCL-5/U150, PCL-10/U150 y PCL-20/U150, entre 1350 y 800 cm^{-1} . Los colores verde y rojo indican la clasificación de la viscosidad de la tabla 4.4.	162
Figura 5.18. Propuesta de estructura de los electrolitos de PCL con uralumina	163

Capítulo 6

Figura 6.1. Representaciones de las moléculas de urea, acetamidina, cloruro de acetamidinio y heptaclorodialuminato de 1-etil-3-metilimidazolio ($\text{EMIm:Al}_2\text{Cl}_7$)	172
Figura 6.2. Comparación de los espectros de FT-IR de cloruro de acetamidinio y el DES AL250 entre 3600 y 800 cm^{-1}	178
Figura 6.3. Comparación de los espectros de los geles PEOX-5/AL250, con PEO de diferente peso molecular, entre 3600 y 700 cm^{-1} . En verde los geles que no fluyen, en naranja el gel sólido blando y en rojo el electrolito fluido.....	179
Figura 6.4. Espectros FT-IR de los geles PEO50-5/AL250 y PEO50-10/AL250, junto con el de PEO y AL250, entre 3600 y 700 cm^{-1} . En verde los geles sólidos y en rojo el electrolito líquido como se muestran en la tabla 6.1	180
Figura 6.5. Voltametrías cíclicas de los geles PEO1-5/AL250 y PEO50-5/AL250 (ciclo 20). Los colores hacen referencia a la viscosidad de la tabla 6.1	183
Figura 6.6. Voltametrías cíclicas de los geles PEO50-5/AL250 y PEO50-10/AL250 (ciclo 20). Los colores se corresponden con la columna de viscosidad de la tabla 6.1	184

Figura 6.7. Voltametrías cíclicas de los geles PEO1-5/AL250 y PEO1-10/AL250 aumentada 20 veces (ciclo 20). Los colores se corresponden con la columna de viscosidad de la tabla 6.1	185
Figura 6.8. Comparación de la densidad de corriente de los geles PEOX-5/Al250, con 5 wt% de concentración de polímero. Los colores se corresponden con la clasificación de la viscosidad de la tabla 6.1	186

Apéndice I

Figura AI.1. Variación del módulo de pérdidas y almacenamiento en función de la concentración de PEO con diferentes pesos moleculares, a) 1, b) 4, c) 10, y d) $40 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Adaptado con permiso de <i>J. Colloid Interface Sci.</i> 2009 , 336, 360-367. Copyright (c) 2009 Elsevier.	202
Figura AI.2. Módulos de almacenamiento (símbolos rellenos), y de pérdidas (símbolos huecos) para hidrogeles de PEO de $50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y diferentes concentraciones.	205
Figura AI.3. Resultados de autofluencia de los hidrogeles de PEO al 2,5, 5, y 7 wt%.	207

Apéndice II

Figura AII.1. Comparación de los espectros de los compuestos de inclusión con morfología trigonal y tetragonal, junto a los espectros de PEO y urea.	215
Figura AII.2. Ampliación de los espectros de infrarrojo de PEO80-B, PEO80-B (tras el tratamiento térmico), y PEO80-M.	216
Figura AII.3. Espectros de FT-IR en la región $1400\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ de los compuestos PEO80-A, PEO80-M, PEO80-B y PEO.	218
Figura AII.4. Espectros de FT-IR en la región $1200\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ de los compuestos PEO80-A, PEO80-M, PEO80-B y PEO.	219
Figura AII.5. DSC de PEO y los compuestos de inclusión PEO80-B, PEO80-M y PEO80-A.	222
Figura AII.6. Espectros de infrarrojo de PEO y los compuestos de inclusión PEO80-A, PEO50-A y PEO9-A.	222

Figura All.7. Aspecto del polímero PEO liofilizado dentro de un vial Falcon.	224
--	-----

Índice de tablas	Pág
-------------------------------	------------

Introducción General

Tabla IG.1. Clasificación general de los DES.....	16
Tabla IG.2. Composición, especies constituyentes en función del pH y reacciones de deposición de aluminio a partir de DES de composición general $\text{AlCl}_3\text{-HBD}$	17

Capítulo 2

Tabla 2.1. Nomenclatura y composición de las membranas poliméricas	64
Tabla 2.2. Caracterización fisicoquímica de PEO, PEO reforzado con sepiolita y de los electrolitos EMITFSI-1 y EMITFSI-2, junto con los electrolitos de control EMITFSI-2a y EMITFSI-2b. Temperaturas de transición vítrea (T_g), fusión (T_m) y de cristalización (T_c) obtenidas por DSC. Resultado del test de fluencia a 90 °C y la conductividad iónica (σ) a 25 y 70 °C.	71

Capítulo 3

Tabla 3.1. Peso molecular, tamaño de partícula, T_g y T_m , y solubilidad observada de una mezcla al 5 wt% de cada polímero en el electrolito U150. En verde los polímeros solubles, en amarillo los polímeros que se hinchan, y en rojo los polímeros insolubles	87
--	----

Capítulo 4

Tabla 4.1. Nomenclatura, composición, estabilidad dimensional, conductividad iónica a 25 °C y densidad de corriente de los electrolitos de PEO.....	105
Tabla 4.2. Relación entre la conductividad del gel y del electrolito líquido del que provienen. Los asteriscos indican que tienen cantidades de disolvente residual significativas al haber sido preparados por <i>casting</i>	115
Tabla 4.3. Nomenclatura, composición, estabilidad dimensional, conductividad iónica y densidad de corriente de los PGEs de PDMS con el electrolito líquido U150.	116

Tabla 4.4. Nomenclatura, composición, estabilidad dimensional, conductividad iónica y densidad de corriente de los geles de PCL con el electrolito líquido U150.	118
--	-----

Capítulo 5

Tabla 5.1. Variaciones energéticas en las reacciones entre unidades oxietilénicas y las especies de U150. En verde las reacciones cinéticamente más favorecidas por involucrar solo la formación de enlaces de hidrógeno. Adaptado con permiso de <i>Chem. Sus. Chem.</i> 2020 . DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.	149
--	-----

Capítulo 6

Tabla 6.1. Geles de PEO con acetamidinoalumina 250. Composición de los geles, viscosidad y conductividad a temperatura ambiente.....	175
Tabla 6.2. Densidad de corriente y conductividad iónica de los geles de PEO y Al250	183

Apéndice II

Tabla AII.1. Nomenclatura y composición (peso molecular, cantidad de urea y proporción de urea) de los compuestos de inclusión, junto a la composición: peso molecular, masa de urea y proporción urea:PEO.....	214
Tabla AII.2. Conformaciones de enlace posibles en función de algunos modos de vibración observados.	220

Índice de ecuaciones Pág

Introducción general

Ecuación IG.1. Capacidad de un electrodo	9
Ecuación IG.2 y Ecuación IG.3. Semirreacciones Redox de una batería Aluminio-aire	12
Ecuación IG.4. Precipitación de $\text{Al}(\text{OH})_3$ en el electrolito acuoso de una batería Aluminio-aire	12
Ecuación IG.5. Electrodeposición de aluminio.....	13
Ecuación IG.6. Formación de hidrógeno por electrólisis de agua	13
Ecuación IG.7. Hidrólisis de AlCl_3	17
Ecuación IG.8. Energía específica de una batería.....	19
Ecuación IG.9 y Ecuación IG.10. Semirreacciones Redox del mecanismo de deposición de aluminio a partir de Al_2Cl_7^-	19
Ecuación IG.11 y Ecuación IG.12. Semirreacciones Redox del mecanismo de deposición de aluminio a partir de $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{amida})_2]^+$	19
Ecuación IG.13. Obtención de aluminio catiónico a partir de Al_2Cl_7^-	20
Ecuación IG.14. Obtención de aluminio catiónico a partir de $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{amida})_2]^+$	20

Capítulo 2

Ecuación 2.1. Liberación de etileno por descomposición de la SEI	59
Ecuación 2.2. Oxidación del electrolito basado en un disolvente carbonado.....	60
Ecuación 2.3. Descomposición de la sal LiPF_6	60
Ecuación 2.4. Hidrólisis de la sal LiPF_6	60
Ecuación 2.5. Hidratación de PF_5	60

Capítulo 5

Ecuación 5.1. Ruptura de Al_2Cl_6 en presencia de urea.....	152
Ecuación 5.2. Autodisociación de Al_2Cl_6	152

Ecuación 5.3. Reacción AlCl_3 y urea.	152
Ecuación 5.4. Formación de Al_2Cl_7^- en mezclas AlCl_3 :urea de composición molar $[\text{AlCl}_3]<1$	152
Ecuación 5.5. Formación de AlCl_4^- a partir de Al_2Cl_7^- en mezclas AlCl_3 :urea de composición molar $[\text{AlCl}_3]<1$	152
Ecuación 5.6. Disociación de Al_2Cl_6 por interacción con urea en mezclas AlCl_3 :urea de composición molar $[\text{AlCl}_3]>1$, para formar $[\text{AlCl}_2(\text{urea})_2]^+$	153
Ecuación 5.7. Disociación de Al_2Cl_6 por interacción con urea en mezclas AlCl_3 :urea de composición molar $[\text{AlCl}_3]>1$, para formar $[\text{AlCl}_2(\text{urea})]^+$	153
Ecuación 5.8. Destrucción de Al_2Cl_7^-	153
Ecuación 5.9. Destrucción de Al_2Cl_7^- por interacción con una unidad oxietilénica	153
Ecuación 5.10. Equilibrio de intercambio de una molécula de AlCl_3 en geles de PEO y U150.	153

ICTP: Instituto de ciencia y tecnología de polímeros.

Redox: Reacción de oxidación-reducción.

SEI: Solid electrolyte interphase.

E y E°: potencial, y potencial estándar de reducción.

NHE: Normal Hydrogel Electrode.

LiBOB, LiFAP, LiTFSI: sales de litio utilizadas para preparar electrolitos de formulación LiBC_4O_8 , $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$, y $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$, respectivamente.

PC, EC, DEC, DMC, EMC: diferentes disolventes carbonados utilizados en electrolitos líquidos de litio. Carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo y carbonato de etileno y metileno, respectivamente.

Cd: capacidad de un electrodo. Cantidad de energía que puede almacenar por unidad de masa o volumen, expresada en $\text{Ah} \cdot \text{g}^{-1}$ o $\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-3}$, respectivamente.

$\text{Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Ah} \cdot \text{L}^{-1}$: unidades de capacidad específica y volumétrica. Amperios hora por unidad de masa y volumen, respectivamente.

W: energía específica de una batería.

$\text{Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, $\text{Wh} \cdot \text{L}^{-1}$: unidades de energía específica y volumétrica. Vatios hora por unidad de masa o volumen, respectivamente.

Å: angstrom, equivalente a 10^{-10} metros.

PGE: polymer gel electrolyte. Electrolito polimérico tipo gel.

Li, Na, Mg, Ca, Al, Be, Zn: diferentes elementos utilizados como electrodos de celdas electroquímicas. Litio, sodio, magnesio, calcio, aluminio, berilio y cinc respectivamente.

RTIL: Room Temperature Ionic Liquid.

DES: Deep Eutectic Solvent.

HBD: hydrogen bond donor.

Ácido de Lewis: según la teoría de Lewis, sustancia capaz de compartir o aceptar un par de electrones.

Base de Lewis: según la teoría de Lewis, sustancia capaz de compartir o ceder un par de electrones.

EMITFSI, EMImCl, EMImFSI: bis(trifluorometano sulfonil) imida, cloruro, y bis(fluorosulfonil) imida de 1-etil-3-metilimidazolio, respectivamente.

ΔH : diferencia de entalpía.

eV: electrón voltio. Unidad de energía que representa variación de energía que experimenta un electrón cuando es sometido a una diferencia de potencial de 1V.

UHMW: ultra high molecular weight.

Mw: peso molecular.

wt%: tanto por ciento en masa.

Tg, Tc, Tm: temperatura de transición vítrea, temperatura de cristalización, y temperatura de fusión.

rpm: revoluciones por minuto.

cSt: centistokes, equivalente a $1 \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

MHz: mega hercios.

ppm: partes por millón.

S cm⁻¹: unidad de conductividad iónica, siemens por centímetro.

TPGS-S: sepiolita modificada con D- α -tocoferol polietilenglicol 1000.

A cm⁻²: unidad de densidad de corriente, amperios por centímetro cuadrado.

σ : conductividad iónica.

j: densidad de corriente.

V: voltios.

kJ mol⁻¹: kilo julios por mol.

IC: inclusion compounds, compuestos de inclusión.

G', G'': módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas.

ν , τ , ρ , ω , δ : modos de vibración moleculares, *stretching*, *twisting*, *rocking*, *wagging*, deformación.

tgt: conformación trans-gauche-trans de los enlaces de la unidad estructural de PEO.

cP: unidades de viscosidad, centipoises, equivalente a 10⁻³ Pa s.

Pa: pascales.

Técnicas de caracterización

ATR-FT-IR: attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. Espectroscopia de infrarrojo por reflexión total atenuada.

²⁷Al-RMN: resonancia magnética nuclear de ²⁷Al.

DSC: differential scanning calorimetry. Calorimetría diferencial de barrido.

CV: cyclic voltammetry. Voltametría cíclica.

LVR: linear viscosity rate.

Electrolitos líquidos

U150, U135: uralumina 150 (AlCl₃:urea, relación molar 1,5:1), y uralumina 135 (AlCl₃:urea, relación molar 1,35:1), respectivamente.

AL250: acetamidinoalumina 250 (AlCl₃:acetamidina, relación molar 2,5:1).

Polímeros

PEO: poli (óxido de etileno).

PAN: poliacrilonitrilo.

PVdF: poli fluoruro de vinilideno.

PVdF-co-HFP: poli fluoruro de vinilideno-co-hexafluoro propileno.

PMMA: poli metacrilato de metilo.

PVC: poli cloruro de vinilideno.

PVP: poli (vinil pirrolidona).

PVF: poli (vinil formal).

SEBS: poli estireno-block-poli (etileno-ran-butileno)-block-poliestireno.

PCL: poli ϵ -caprolactona.

PDMS: poli (siloxano de dimetilo).

PAM: poli acrilamida.

PVAc: poli acetato de vinilideno.

P(BM-co-MMA): poli metacrilato de butilo – co-metacrilato de metilo.

EVA: poli (etileno-co-acetato de vinilo).

TPU_{PE}, TPU_{PCL}: poli uretano termoplástico con estructura basada en un poliéter, y el poliéster, respectivamente.

PET-G: poli etileno tereftalato glicol

Resumen de la tesis

Las baterías se han convertido en unos dispositivos esenciales para revertir las ingentes cantidades de CO₂ emitido a la atmósfera por la actividad del ser humano. Se trata de sistemas de almacenamiento de energía muy versátiles que pueden ser implementados tanto en la electrificación del sector del transporte (dominado por los combustibles fósiles y el carbón, tradicionalmente), como en potenciar el desarrollo de las fuentes de energía renovables (las baterías pueden ser implementadas como sistemas masivos de almacenamiento de energía estacionarios para superar el problema de discontinuidad que tienen este tipo de fuentes de energía).

El incremento del uso de baterías conlleva a su desarrollo, pero también a pensar si la tecnología actual más avanzada (baterías de litio) puede hacer frente a una demanda tan grande como se espera. Lo cierto es que podría haber problemas de disponibilidad de algunas materias primas como litio o cobalto. Además, la localización geográfica de estos metales, reducida a ciertas zonas concretas del planeta, es un problema para su explotación, llegando incluso a generar graves conflictos humanitarios en las minas del Congo, como ocurre con el cobalto.

Una posible solución para mitigar los problemas de abastecimiento es la búsqueda de metales alternativos mucho más abundantes. Uno de estos metales es el aluminio, el metal más abundante de la corteza terrestre. Además de su buena distribución planetaria se trata de un metal multivalente (intercambia tres electrones en su reacción de reducción), lo que permite en teoría obtener baterías más pequeñas con la misma capacidad que las actuales de litio (el aluminio tiene cuatro veces mas capacidad por unidad de volumen que el litio). Es decir, para una misma capacidad (energía que es capaz de almacenar la batería) una batería de aluminio podría ser cuatro veces más pequeña.

Una vez comprendidas las ventajas de la utilización de ánodos de aluminio, por su disponibilidad y mayor capacidad teórica por unidad de volumen, esta tesis se centra

en el electrolito de baterías de aluminio. El electrolito es el medio conductor iónico y aislante electrónico que se encuentra entre ambos electrodos. Los electrolitos para litio que mejores resultados han permitido obtener son líquidos y están basados en disoluciones de sales como LiPF_6 , en disolventes carbonados, como carbonato de etileno o propileno. Este tipo de electrolitos en estado líquido permiten obtener muy buenas propiedades de conductividad, así como de contacto con los electrodos. Sin embargo, su uso tiene ciertos riesgos de seguridad que pueden afectar gravemente al usuario final de la batería incluso en dispositivos electrónicos pequeños.

Los disolventes carbonados tienen, muchos de ellos, temperaturas de ignición próximas a la temperatura ambiente. Además, estos disolventes se pueden oxidar debido a fugas o poros en el encapsulamiento de la batería, produciendo etileno o propileno (gases muy inflamables). También, la hidrólisis de la sal de litio LiPF_6 genera HF, un gas muy ácido capaz de corroer el encapsulamiento, lo que puede provocar una reacción en cadena fatal para la batería. Por último, los electrolitos líquidos facilitan la deposición irregular periférica (crecimiento dendrítico) del metal sobre el ánodo. Esto es un gran riesgo de cortocircuito si llegara a conectar ambos electrodos.

Una manera de mitigar o minimizar estos riesgos es utilizar electrolitos sólidos, en los cuales la migración iónica se ralentiza. Esto permite obtener electrolitos más estables tanto química, como térmicamente y reducir el crecimiento dendrítico significativamente. Pero, precisamente por el cambio de estado, propiedades como la conductividad iónica disminuyen y el contacto con los electrodos empeora. Sin embargo, existe un tipo de electrolitos sólidos que permiten alcanzar un buen equilibrio entre propiedades electroquímicas y reológicas, que se consideran un estado intermedio entre un material líquido y uno sólido: se trata de los electrolitos poliméricos tipo gel (PGE en inglés).

Estos PGE se obtienen a partir de la gelificación de un electrolito líquido utilizado una matriz polimérica. El electrolito líquido queda embebido en el interior de la red tridimensional que forman las cadenas del polímero, lo cual permite tener una buena estabilidad dimensional, o elevada viscosidad, mientras que no hay una gran pérdida de propiedades electroquímicas.

El grupo de investigación HEMPOL, en cuyas instalaciones dentro del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del CSIC (ICTP-CSIC) se ha llevado a cabo el trabajo experimental, tiene años de experiencia en la obtención de electrolitos poliméricos empleando polímeros de peso molecular ultra alto (superior a $10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Esta estrategia es muy eficiente para la obtención de geles poliméricos, ya que permite incrementar mucho la viscosidad del medio con una mínima cantidad de polímero (entre 1 y 5 % en peso para las muestras descritas en esta tesis), que resulta muy beneficioso para llegar a un buen equilibrio entre viscosidad y electroquímica.

En esta tesis doctoral se lleva a cabo un profundo estudio sobre la obtención de PGEs de aluminio, utilizando polímeros de peso molecular ultra alto. A lo largo de sus capítulos se detalla la búsqueda de matrices poliméricas que permitan la gelificación de un electrolito líquido de aluminio. Además, se buscan qué factores son los más influyentes para obtener la gelificación, y qué propiedades deben tener por lo tanto esos polímeros para que haya una interacción íntima con el electrolito líquido. También se profundiza en la estructura a nivel molecular de dichos geles, y en el desarrollo de una metodología sencilla y sostenible para obtenerlos, en la que no intervengan disolventes, y que también se pueda llevar a cabo en atmósfera anhidra para utilizar electrolitos líquidos sensibles a la humedad. Finalmente se evalúan las propiedades electroquímicas de los geles para confirmar la aplicación práctica de los mismos.

Esta tesis ha sido financiada gracias a Proyecto Salbage (GA. 766581), donde una comisión de expertos seleccionó los disolventes eutécticos profundos (DES en inglés) como electrolitos líquidos óptimos para poder obtener a partir de ellos electrolitos poliméricos. Dentro de esta amplia familia de electrolitos líquidos que son los DES se han utilizado dos: principalmente uno de composición AlCl_3 :urea ($[\text{AlCl}_3]>1$ en moles), y otro de composición AlCl_3 :acetamidina (2,5:1 en moles). Se trata de medios que permiten la electrodeposición reversible de aluminio, con buenas propiedades de conductividad y densidad de corriente. Además son fáciles de preparar mediante la mezcla directa de sus componentes, y utilizan precursores baratos, muy abundantes y en el caso de la urea inocuos.

En resumen, se han desarrollado y estudiado nuevos electrolitos tipo gel de aluminio. Estos electrolitos mitigan los principales problemas de seguridad de los electrolitos utilizados en baterías de litio. Son obtenidos mediante una metodología sencilla y sostenible, sin disolventes y a partir de materiales muy abundantes, baratos e inocuos. Además la estrategia de utilizar polímeros con pesos moleculares ultra altos permite que estos geles tengan propiedades electroquímicas superiores a las de otros electrolitos de composición similar descritos en la bibliografía. El estudio descrito en esta tesis es una piedra más en la construcción de un futuro basado en energía segura y sostenible.

Introducción General

Introducción General

1. ¿Qué son y por qué usar baterías?

Una batería es un conjunto de celdas electroquímicas de tipo galvánico en las que una reacción química redox espontánea genera una corriente eléctrica por la diferencia de potencial entre los electrodos. Los componentes principales de una batería son: cátodo y ánodo (los electrodos), electrolito y separador.

El electrolito es el medio conductor iónico y aislante electrónico que rellena el espacio entre los electrodos. Tradicionalmente se encuentra en estado líquido por favorecer la movilidad iónica y por su mejor mojabilidad de los electrodos (mejor contacto), que beneficia en último término a las propiedades electroquímicas. Sin embargo, en estado líquido, los electrolitos presentan ciertos problemas de seguridad: deflagraciones por contacto con el aire a través de poros o escapes, o riesgo alto de cortocircuito por el crecimiento dendrítico del metal sobre el ánodo. Unos problemas que se tratan de mitigar durante la investigación descrita en esta tesis doctoral, gracias al desarrollo de nuevos electrolitos sólidos.

Una dendrita es una estructura con forma fractal que se produce por la deposición anisotrópica del metal sobre el ánodo antes de que tenga lugar el proceso de

transferencia de carga¹. Este fenómeno está causado por una mala accesibilidad de los cationes a la superficie del electrodo, y factores como una difusión lenta, irregularidades en la propia superficie del electrodo o sobrepotenciales puntuales respecto al potencial teórico de equilibrio favorecen el crecimiento metálico hemisférico en la punta de la dendrita¹. En la microfotografía de la **figura IG.1** se puede ver un ejemplo de crecimiento dendrítico.

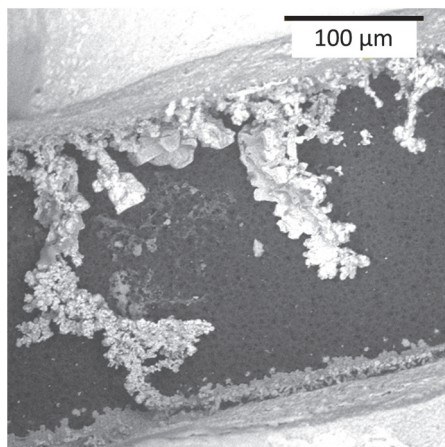


Figura IG.1. Microfotografía de un crecimiento dendrítico sobre una superficie.

Ambos problemas (deflagraciones y crecimiento dendrítico) se mitigan cuando se pasa del estado líquido al sólido. Los electrolitos sólidos tienen módulos elásticos lo suficientemente altos como para no fluir o incluso mantener su estabilidad dimensional en forma de membrana. Sin embargo, este incremento de propiedades mecánicas lleva consigo una disminución de las propiedades electroquímicas, y es necesario alcanzar un equilibrio entre ambas.

Otro componente de las baterías es el separador, una membrana porosa que actúa como barrera física entre los electrodos para evitar cortocircuitos. De manera general está constituida por filmes poliolefínicos microporosos, que permiten la migración iónica necesaria para que tengan lugar las semirreacciones de oxidación y reducción en los respectivos electrodos.

En cuanto al cátodo, en función de su composición, interacciona con las especies iónicas del electrolito a través de dos mecanismos, principalmente. Por un lado están

los cátodos de intercalación², con una estructura laminar que presenta vacantes intersticiales. En el interior de esas cavidades, los iones interaccionan con la red cristalina a través de: electrones π , como ocurre en los cátodos basados en alótropos del carbono, y en especial el grafito³; o a través del centro metálico, cuando se trata de cátodos basados en algunos calcógenos de metales de transición como LiCoO_2 ⁴. Por otro lado están los cátodos de combinación o conversión⁵. En este tipo de cátodos hay una reacción química entre las especies metálicas presentes en el electrolito y el material del cátodo cuando tiene lugar la semirreacción de reducción durante la descarga de la batería. Los calcógenos (O, S, Se, Te) o los halogenuros más pesados (Br, I) presentan este tipo de mecanismo.

De manera análoga también existen ánodos de intercalación, pero es común utilizar ánodos hechos directamente del mismo metal que se oxida y reduce en las semirreacciones de la batería.

Una vez descritos los componentes, vamos a analizar el funcionamiento de una batería. La energía eléctrica se obtiene a partir de una reacción química redox, que se puede dividir en dos semirreacciones (una de oxidación y otra de reducción), de diferentes especies dependiendo de la naturaleza del electrolito. Durante el proceso de descarga se produce el movimiento electrónico desde el ánodo hasta el cátodo a través de un circuito externo, gracias a que el electrolito es aislante electrónico. Para el correcto funcionamiento de la batería, el electrolito tiene que ser además conductor iónico para favorecer el movimiento especies cargadas desde el cátodo hasta el ánodo, y mantener la electroneutralidad en el interior de la misma. Cuando se trata de baterías secundarias o recargables, estos procesos de flujo electrónico e iónico se invierten durante la carga. En las baterías con ánodos alcalinos, como las de litio, dichos procesos están regulados por una capa que se forma en la interfase ánodo/electrolito que se denomina *solid electrolyte interphase* (SEI). En la **figura IG.2** se puede ver un dibujo con la composición de la SEI para una batería de litio.

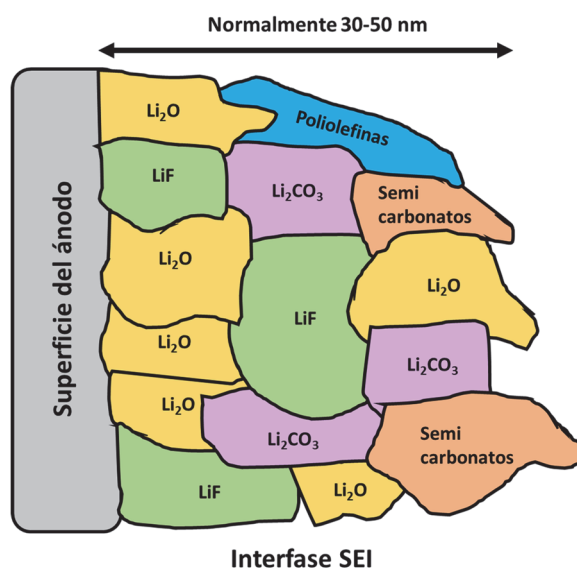


Figura IG.2. Esquema de la SEI: algunos de sus componentes, morfología y tamaño.

La SEI es una capa sólida de aproximadamente 40 nm de espesor (para el ánodo de litio), que se forma después del primer ciclo de carga/descarga en la interfase electrodo/electrolito de baterías con ánodos metálicos alcalinos⁶. Esta capa está compuesta por productos de la descomposición de especies orgánicas e inorgánicas del electrolito, aunque su composición puede variar con la temperatura⁷. Es muy importante para el correcto funcionamiento de la batería ya que protege al ánodo e inhibe la transferencia de electrones desde el ánodo al electrolito. Además evita la intercalación conjunta del metal y disolvente que puede provocar la exfoliación de determinados tipos de electrodos⁶.

Existen en el mercado varios formatos de baterías, con diferente aplicación y prestaciones. Sin embargo, con independencia del formato, todas ellas tienen los mismos componentes básicos, descritos en los párrafos anteriores, a los que podríamos añadir colectores de corriente y encapsulamiento. En la **figura IG.3 a)** está dibujado un esquema de una pila Daniell como ejemplo de montaje de una batería con lo mínimo imprescindible. Junto a este esquema, en las **figuras IG.3 b)-e)**, se pueden ver algunos de los formatos más utilizados comercialmente: celda cilíndrica, celda de botón, celda prismática y celda tipo bolsa (*pouch cell*)⁸.

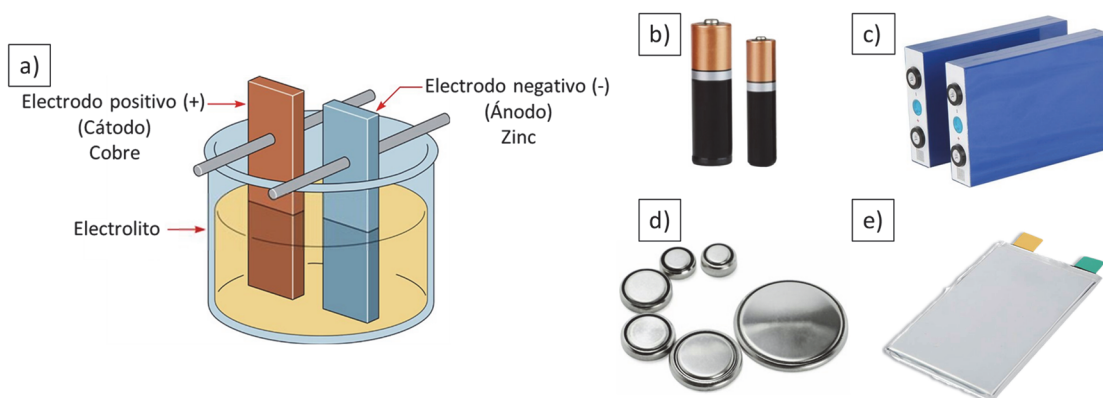


Figura IG.3. a) Esquema de una celda electroquímica tipo Daniell. Ejemplos de formatos de baterías: b) cilíndrica, c) prismática, d) pila de botón y e) de bolsa o *pouch-cell*.

Este tipo de dispositivos de almacenamiento de energía se han convertido en una pieza clave en el proceso de descarbonización, que además de afectar al sector del transporte (actualmente dominado por los combustibles fósiles), también juegan un papel esencial para el desarrollo de la producción en masa de energía a partir de fuentes renovables⁹. Con todo ello se pretende revertir el incremento global de aproximadamente un 30 % en los niveles de CO₂ de los últimos 60 años, causado precisamente por el abuso de combustibles fósiles y carbón¹⁰. Esto hace prever que la demanda de baterías se va a disparar. Es necesario por tanto pensar en factores como la disponibilidad de materias primas, que como se muestra en el apartado siguiente, no está del todo resuelto para la tecnología de baterías más avanzada: las baterías de litio.

1.1. Las baterías más avanzadas: baterías de litio o LIBs.

El litio fue identificado por primera vez en 1817 por Johan August Arfwedson en el mineral Peralta¹¹. Es el primer metal de la tabla periódica y por lo tanto es el de menor número atómico (3) y masa atómica (6,95 g·mol⁻¹). Su potencial de reducción ($\text{Li}^+[\text{aq.}] + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}[\text{s}]$, E vs. NHE = -3.0 V) y su capacidad específica (3860 mAh·g⁻¹), lo convierten en un material óptimo para ser utilizado como electrodo en sistemas de almacenamiento de energía. La primera batería de litio data de 1970¹², pero fue comercializada por primera vez en 1990¹³. Es tan significativo el impacto de las

baterías de litio en la sociedad, que en el año 2019 el Premio Nobel de Química fue otorgado al estadounidense John B. Goodenough, el británico Stanley Whittingham, y el japonés Akira Yoshino por su trabajo en el desarrollo de este tipo de baterías¹⁴. Las estimaciones sobre la demanda de estos dispositivos calculan que la energía suministrada por las baterías de iones de litio pase de 22 GWh en 2010, a un total de 390 GWh en el año 2030¹⁵. ¿Existen suficientes reservas de las principales materias primas, litio o cobalto, para hacer frente a este incremento?

Actualmente se calcula que se puede disponer de unos 14 MTn de litio¹⁵. Por otro lado, hay identificadas 7 MTn¹⁵ de cobalto. Basándonos en los ritmos de producción actuales, la disponibilidad de litio no parece preocupante a medio plazo¹⁶, mientras que la de cobalto es crítica incluso en la actualidad¹⁷. Además la distribución geográfica de estos metales está muy acotada en zonas concretas del planeta: más de la mitad de las reservas de litio se encuentran solo entre Bolivia, Chile y Argentina¹⁶, y el 80% del cobalto se extrae de minas en el Congo, y son causantes de conflictos geopolíticos de explotación¹⁸.

Sin olvidar los electrodos, esta tesis se centra en el electrolito, por lo que es necesario repasar la naturaleza y composiciones que han proporcionado mejores resultados. La mayoría de baterías de litio utilizan electrolitos líquidos que consisten en disoluciones de sales de litio como LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiBC_4O_8 (LiBOB) o $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ (LiFAP), en disolventes orgánicos basados en carbonatos como carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC) o carbonato de etilo y metilo (EMC)¹⁹. Este tipo de electrolitos son en parte los responsables del buen funcionamiento de las baterías de litio. Sin embargo, tienen un problema de seguridad ya que son relativamente volátiles y tienen el punto de ignición cercano en ocasiones a la temperatura ambiente²⁰. Así pues es necesario encontrar la manera de reducir esos riesgos sin renunciar en la medida de lo posible al buen desempeño de este tipo de electrolitos líquidos.

1.2. El fin de la hegemonía del litio.

Una solución a los problemas de abastecimiento o distribución geográfica del litio es la búsqueda de metales sustitutos. Los metales multivalentes como magnesio, zinc, calcio o aluminio, que intercambian más de un electrón en su proceso redox ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$, $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}$, $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}$, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Al}$), presentan ciertas ventajas frente a los monovalentes como litio y sodio, que solo intercambian un electrón ($\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}$, $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}$). Una de estas ventajas es que tienen menos tendencia al crecimiento dendrítico. Tanto es así que hasta el año 2019 no había evidencias de que con magnesio, por ejemplo, se formaran dendritas incluso con densidades de corriente altas^{21,22}, hecho que se atribuía a que, en el caso de magnesio (al contrario que el litio), no se forma la capa SEI.

Otra ventaja de los metales multivalentes es que tienen capacidades teóricas más altas. La capacidad teórica (específica o volumétrica) (C_d) es la cantidad de energía que puede almacenar la batería, expresada en $\text{Ah} \cdot \text{g}^{-1}$ o $\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-3}$, respectivamente. La capacidad de un electrodo depende directamente de la cantidad de electrones que intercambia y de la masa molecular del mismo, como demuestra la **ecuación IG.1**:

$$C_d = \int_0^{Cut-off} I dt = -\frac{nF}{M} (m_{inicial} - m_{cut-off}) \quad \text{Ec. IG.1}$$

Donde I es la intensidad de corriente en Amperios, t es el tiempo en segundos desde 0 hasta que se alcanza el potencial de corte (el potencial al que se considera que la batería está totalmente descargada), n es la valencia del metal que pasa por un proceso redox (número de electrones involucrado en el proceso redox), F es la constante de Faraday ($96485,3365 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, ó $26,801 \text{ Ah} \cdot \text{mol}^{-1}$), M es la masa atómica del metal que está involucrado en el proceso redox en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $m_{inicial}$ es la masa inicial del metal y $m_{cut-off}$ es la masa de material cuando se alcanza el potencial de corte.

En la **ecuación IG.1** se puede ver que la capacidad es directamente proporcional al número de electrones involucrados en el proceso redox, por lo que utilizar metales multivalentes conlleva un incremento en la capacidad por unidad de masa o volumen, respecto de los monovalentes. Para un mismo número de iones, se obtiene el doble de capacidad para metales divalentes, o el triple para los trivalentes. En la **figura IG.4** se puede ver la comparación de la capacidad específica y volumétrica (capacidad en función de la masa o del volumen del ion) de litio y sus principales alternativas.

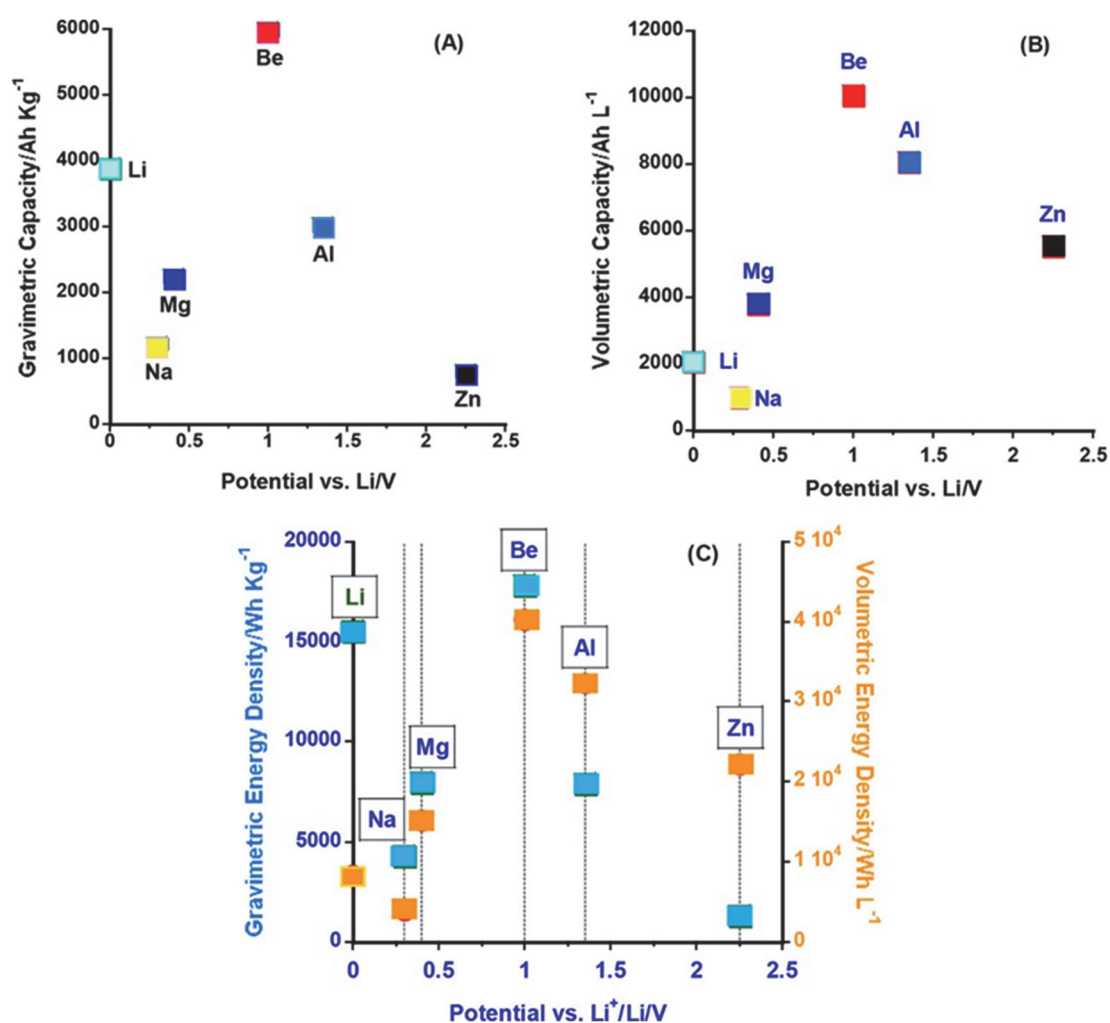


Figura IG.4. Comparación de a) capacidad específica y b) capacidad volumétrica de litio y otros metales; c) energía específica y densidad energética de litio y otros metales. Adaptado con permiso de *Chem. Rev.* **2018**, 118, 23, 11433-11456. Copyright (c) 2018 American Chemical Society.

Si nos fijamos en la comparativa de la **figura IG.4**, el berilio (Be) es el metal que presenta valores más altos tanto en energía específica como volumétrica, no solo

respecto a litio sino al resto de metales analizados. Sin embargo, es un metal tóxico, escaso y potencialmente radioactivo²³, por lo que no puede ser considerado como una alternativa en realidad.

La siguiente alternativa en términos de capacidad elevada es el aluminio, que tiene una capacidad volumétrica cuatro veces superior al litio. Esta propiedad conlleva que las baterías de aluminio puedan ser potencialmente más pequeñas, ya que sería necesario cuatro veces más volumen de litio para obtener una capacidad equivalente. A esta ventaja hay que añadir su abundancia y seguridad: el aluminio es el metal más abundante de la corteza terrestre y el tercer elemento en abundancia¹⁵, y puede ser manejado en condiciones ambientales gracias a la característica capa de óxido que pasiva la superficie de este metal (los metales alcalinos como litio tienen problemas de ignición en contacto con el agua²⁴).

2. Aluminio: un candidato abundante.

El aluminio es un metal tan estable y seguro que se utiliza para guardar alimentos actualmente. Las primeras celdas con electrodos de aluminio datan de la segunda mitad del siglo XIX^{25,26}, aunque el metal fue obtenido por primera vez en 1825 por Hans Christian Ørsted²⁷. Las principales ventajas de este metal respecto de los otros metales multivalentes son:

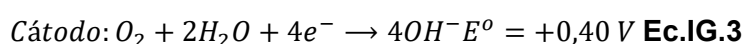
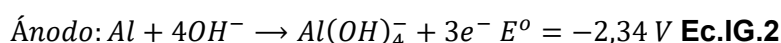
- Es el metal más abundante en la corteza terrestre²⁸.
- Durante su proceso redox, Al/Al^{3+} , se intercambian tres electrones. Esto proporciona al ánodo de aluminio capacidades específica y volumétrica de $2976 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y $8035 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$ respectivamente, valores altos comparados con los de otros metales de propiedades similares²³.
- Los ánodos son seguros y estables en condiciones ambientales.
- Su electroquímica es bien conocida.

- Los electrolitos más utilizados en baterías secundarias (líquidos iónicos cloroaluminados mayoritariamente) no son inflamables debido a su baja presión de vapor²⁹.
- La tecnología para la obtención de laminados es conocida, y se tiene la infraestructura para ello, lo que abarata los costes de producción respecto de otros metales más duros.

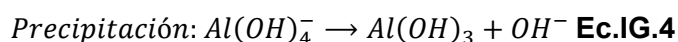
Por todo ello, el aluminio es un candidato muy prometedor para hacer frente a la gran demanda de baterías que se estima.

2.1. Baterías primarias de aluminio.

Uno de los sistemas más prometedores como baterías primarias de aluminio es el sistema de alta densidad de energía aluminio-aire. Desarrollado por primera vez en 1962^{30,31}, tiene ánodo de aluminio metálico, y oxígeno del aire en el cátodo. El electrolito acuoso que usa destaca por su bajo coste, la facilidad de manejo y que son más respetuosos con el medio ambiente que los de naturaleza orgánica. Las reacciones que permiten el funcionamiento de esta batería vienen descritas por las **ecuaciones IG.2 y IG.3**³²:



Las baterías aluminio-aire tienen elevada capacidad específica y energía específica ($2980 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, $8100 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)³³, por lo que se trabaja en su aplicación en el vehículo eléctrico como el de la compañía israelí Phinergy³⁴. Sin embargo, al ser un sistema primario es necesario un “repostaje” para que la batería siga funcionando. Este proceso consistiría en el cambio tanto del ánodo que se va consumiendo, como la retirada del $Al(OH)_3$ que precipita en el electrolito cuando se satura³², según la reacción de la **ecuación IG.4**:

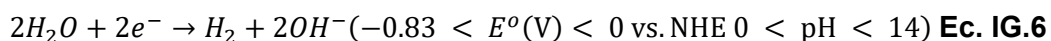
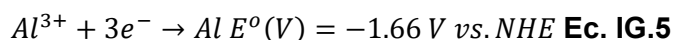


Los residuos que se generan en el proceso de “repostaje” no parecen suponer un problema. El $\text{Al}(\text{OH})_3$ es un intermedio del proceso Bayer para la obtención de aluminio, por lo que no sería necesaria una nueva infraestructura para su reciclado³⁵.

Existen otros sistemas acuosos a parte del prometedor Al-Aire como Al/MnO_2 ³⁶, Al/AgO ³⁷, $\text{Al}/\text{H}_2\text{O}_2$ ³⁸, Al/S ³⁹, Al/FeCN ⁴⁰, Al/NiOOH ⁴¹ o $\text{Al}/\text{Na}_2\text{O}_2$ ⁴² pero ninguno de estos sistemas ha ido mucho más allá de la investigación de laboratorio.

2.2. Baterías secundarias de aluminio.

La electrodeposición reversible de aluminio a partir de medios acuosos no es posible por el elevado potencial de reducción de aluminio ($-1,66 \text{ V vs. NHE}$)⁴³. Como se puede ver en las **ecuaciones IG.5 y IG.6**, antes de la deposición del metal tiene lugar la formación de hidrógeno en el ánodo, un proceso competitivo que supone la pérdida de capacidad de la batería:



En los medios no acuosos utilizados no se produce la migración de Al^{3+} directamente, sino que en su lugar se transportan especies complejas a partir de las cuales se obtiene la deposición reversible de aluminio metal (descritas en la sección 3.2). Una de las razones es la dureza del ion Al^{3+} . La carga iónica superficial que se transporta en los iones de aluminio es prácticamente seis veces mayor que en los iones de litio, teniendo en cuenta su estado de carga y radio iónico ($\text{Al}^{3+}_{\text{rad}} = 0,53 \text{ \AA}$, $\text{Li}^{+}_{\text{rad}} = 0,76 \text{ \AA}$)⁴⁴. Esto incrementa las interacciones Coulombicas del ion durante el proceso de transporte de carga, y también incrementa las interacciones cuando se intercala en la red cristalina de determinados tipos de cátodos, favoreciendo la polarización de la batería⁴⁵. Era necesario encontrar medios orgánicos para depositar aluminio de manera reversible, que no estuvieran constituidos por especies solvatadas

de Al^{3+} . La tecnología de los recubrimientos de aluminio fue clave para encontrar la solución.

3. El reto de la electrodeposición reversible de aluminio.

Es posible encontrar publicaciones sobre la electrodeposición de aluminio como recubrimiento metálico protector desde hace más de un siglo^{46,47}. Tras la evolución de estos procesos a lo largo del siglo XX, en la actualidad están implementados principalmente dos procesos a nivel industrial:

- Proceso REAL (Room-Temperature Electroplated Aluminium)⁴⁸: basado en éteres o baños de hidruros, como dietil eter o tetrahidrofurano (THF), con la sal AlCl_3 en combinación con LiH o LiAlH_4 .
- Proceso SIGAL (Siemens Galvano Aluminium)^{49,50}: basado en mezclas de sales fundidas de composición a) $\text{AlBr}_3 + \text{HBr}$, b) $\text{AlBr}_3 + \text{MBr}$, siendo M un metal alcalino o una sal de amonio cuaternario, o c) compuestos organoaluminados con disolventes hidrocarbonados aromáticos como benceno, tolueno o xileno.

El *know-how* sobre recubrimientos de aluminio fue rápidamente aprovechado por los electroquímicos para desarrollar los primeros electrolitos de aluminio⁵¹. En general las sales fundidas tienen una ventana electroquímica amplia, son estables con alótropos laminares de carbono (ampliamente utilizados como cátodos por su buen desempeño), y tienen buena capacidad de descarga y ciclabilidad⁵². Las sales fundidas inorgánicas de composición $\text{AlX}_3 \cdot \text{MX}$, donde X es un haluro (Cl^- o Br^-), y M^+ es un metal alcalino (Li^+ , Na^+ o K^+), funden por encima de los 100 °C. Por el contrario, si M^+ es un catión orgánico voluminoso (imidazolio, pirrolidonio, pirrolidinio, sal de amonio cuaternario), son consideradas sales fundidas orgánicas y funden por debajo de 100 °C. Muchas de estas últimas funden a temperatura ambiente por lo que son popularmente conocidas como líquidos iónicos a temperatura ambiente⁵³, RTIL (del inglés *Room Temperature Ionic Liquids*).

3.1. Electrodeposición a partir de *Room Temperature Ionic Liquids*, RTILs.

El término líquido iónico estrictamente hace referencia a un líquido compuesto de iones, o al menos con un alto grado de ionicidad⁵⁴. Está aceptado que la estabilización de estos compuestos se produce a través de combinaciones de interacciones Coulombicas, enlaces por puente de hidrógeno, apilamientos π - π , y fuerzas de dispersión⁵⁵. El que tenga más importancia una u otra interacción depende de la naturaleza tanto de los cationes como de los aniones constituyentes⁵⁶. Para el caso del catión imidazolio 1,3 sustituido, por ejemplo, en presencia de aniones cloruro (un buen aceptor de enlaces de hidrógeno) la estructura está dominada por enlaces de hidrógeno. Por contra, en presencia de un anión mucho más voluminoso como el hexafluorofosfato favorecerá el apilamiento π - π .

A partir del descubrimiento de los líquidos iónicos cloroaluminados hacia 1985⁵⁷ los RTILs se convierten casi en la única alternativa para electrodepositar de manera reversible aluminio a partir de medios no acuosos⁵⁸. Sin embargo la elevada viscosidad de este tipo de electrolitos perjudica tanto al transporte de carga como de masa⁵⁴ cuando son utilizados para baterías secundarias.

Existe otra alternativa similar a los líquidos iónicos en cuanto a estructura, aunque con ciertas ventajas como su facilidad de preparación a partir de precursores muy baratos como cloruro de colina o urea y AlCl_3 . Estos compuestos son los denominados disolventes eutécticos profundos, DES o *Deep Eutectic Solvents* en inglés, un pilar importante de la investigación descrita en esta tesis doctoral.

3.2. Electrodeposición a partir de *Deep Eutectic Solvents*, DES.

Por definición los DES son sistemas formados por una mezcla eutéctica, cuya fórmula general obedece a una estructura de tipo $\text{Cat}^+\text{X}^-z\text{Y}$, donde Cat se corresponde con una sal de amonio, fosfonio o sulfonio (cloruro de colina, por ejemplo), X es una base de Lewis (haluro), e Y es un ácido de Lewis, que interacciona z veces con el anión X.

El descenso de la temperatura de fusión hasta un punto eutéctico se debe a la formación de iones grandes y asimétricos, que permiten disminuir la energía reticular. Sus principales ventajas son su baja presión de vapor, su incombustibilidad, un amplio rango de estado líquido, y la posibilidad de ser preparados como disolventes *ad hoc*⁵⁹. En la **tabla IG.1** se puede ver la clasificación de los DES en base a su composición.

Tabla IG.1. Clasificación general de los DES.

	Fórmula general	Composición		
		MX_n	Cat^+X^-	RZ
DES1	$Cat^+X^- \cdot z MX_n$	Haluro metálico	Sal de amonio cuaternaria	n.a.
DES2	$Cat^+X^- \cdot z MX_n \cdot y H_2O$	Haluro metálico hidratado	Sal de amonio cuaternaria	n.a.
DES3	$Cat^+X^- \cdot z RZ$	n.a.	Sal de amonio cuaternaria	Amida Ácido carboxílico Alcohol
DES4	$MX_n + RZ =$ $MX_{n-1}^+ \cdot RZ + MX_{n+1}$	Haluro de metal de transición	n.a.	Amida Dioles

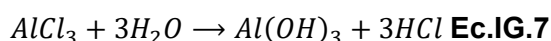
Ya desde los años 70 del siglo pasado se conocen las buenas propiedades para electrodepositar aluminio^{60,61} de las mezclas de composición AlX_3 -HBD (DES4), donde X es un haluro (Cl mayoritariamente), y HBD (*hydrogen bond donor*) una amida o especie neutra dadora de enlaces de hidrógeno (urea, acetamida, o glicol entre otros). Cuando X es un cloruro las especies $Al_2Cl_7^-$, $AlCl_4^-$ o Cl^- son ubicuas en mayor o menor proporción. Su presencia depende de la cantidad inicial de $AlCl_3$ que afecta al pH de la mezcla, y como se puede ver en la **tabla IG.2** también a la reversibilidad del proceso de electrodeposición.

Tabla IG.2. Composición, especies constituyentes en función del pH y reacciones de deposición de aluminio a partir de DES de composición general AlCl_3 -HBD.

pH [AlCl_3]:1 HBD	Especie predominante	Reacción de deposición	Reversible ⁶²
Básico [AlCl_3]<1 Neutro [AlCl_3]=1	AlCl_4^- o Cl^- AlCl_4^-	$\text{AlCl}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Al} + 4\text{Cl}^-$	×
Ácido [AlCl_3]>1	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + \text{AlCl}_3$	$4\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + 3e^- \leftrightarrow \text{Al} + 7\text{AlCl}_4^-$	✓

Algunos autores han comparado el desempeño de una batería de alta densidad energética Al-Aire con electrolitos basados en un líquido iónico y un DES de tipo DES4⁶³. Los electrolitos comparados son el líquido iónico cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio: AlCl_3 (AlCl_3 :EMImCl, 1,5:1 de composición molar), y los DES4 formados a partir de urea o acetamida y AlCl_3 (ambos de 1,5:1 AlCl_3 :amida concentración molar). El resultado es que las celdas con DES AlCl_3 -amida como electrolito presentan mayor eficiencia que las que utilizan el líquido iónico.

Estos electrolitos tipo DES, basados en mezclas de haluros de aluminio y amidas simples (acetamida o urea), son muy sencillos de preparar⁶⁴⁻⁶⁶, y utilizan precursores baratos y abundantes. En resumen su preparación consiste en colocar en un matraz la cantidad necesaria de AlCl_3 anhidro; después se añade la cantidad de amida necesaria para tener una relación molar $1,3 < [\text{AlCl}_3] < 2$ por cada mol de amida generalmente; con agitación, la exotermia propia de estas mezclas es suficiente para obtener el DES. Todo el proceso es preferible llevarlo a cabo dentro de una caja de guantes (*glove box*) con atmósfera inerte y anhidra para evitar la reacción entre AlCl_3 y H_2O que como se ve en la **ecuación IG.7** genera HCl, un gas muy ácido:



El mecanismo que permite obtener las especies iónicas de este tipo de DES es la ruptura heterolítica de los dímeros de aluminio Al_2Cl_6 para formar las especies catiónicas $[AlCl_2 \cdot amida_n]^+ AlCl_4^-$, donde n es el número de amidas que complejan al catión $AlCl_2^+$ y depende de si se trata de una interacción monodentada a través del oxígeno ($n=2$), o bidentada a través de oxígeno y nitrógeno ($n=1$)⁶⁷. Se ha comprobado cómo los impedimentos estéricos de los sustituyentes de la amida pueden tener efectos inductivos sobre la complejación y favorecer la coordinación bidentada⁶⁴. Por el contrario, una amida poco impedida, como acetamida, mayoritariamente interacciona de manera monodentada a través del oxígeno. En la **figura IG.5** se puede ver la reacción por la que se forman los electrolitos ácidos ($[AlCl_3]>1$ por mol de urea), los únicos con capacidad de electrodepositar de manera reversible aluminio. En particular está representada la mezcla de composición $AlCl_3$:urea 1,5:1, utilizada mayoritariamente en capítulos posteriores.

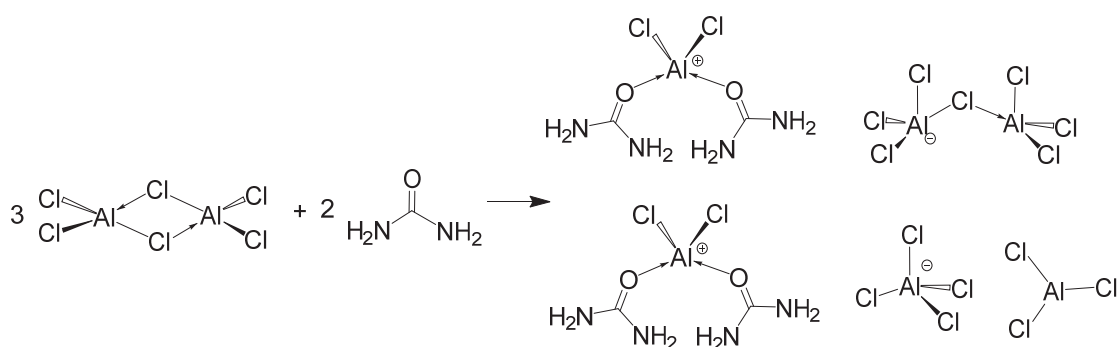


Figura IG.5. Reacción de formación del DES $AlCl_3$:urea con $[AlCl_3]=1,5$.

Como se puede ver en la **figura IG.5** el aluminio está presente tanto en los aniones como en los cationes que constituyen los DES $AlCl_3$:amida. Esto no ocurre en los líquidos iónicos, donde el catión juega un papel de electroneutralidad en el electrolito. La especie catiónica $EMIm^+$ en el líquido iónico cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio: $AlCl_3$ ($EMImCl:AlCl_3$) no contiene aluminio, y por lo tanto, solo el anión $Al_2Cl_7^-$ está involucrado en la electrodeposición en mezclas de composición ácida⁶⁸.

En base a los resultados del citado estudio⁶³, los DES4 basados en amidas, sobre todo con urea, parecen ser una alternativa muy interesante para desarrollar baterías con elevada densidad energética como los sistemas aluminio-grafito^{69,70} (Al-C_{grafito}), o aluminio-azufre (Al-S)^{71,72}. Es precisamente este último sistema en el que está centrado proyecto SALBAGE (GA N° 766581), financiado por la unión europea dentro de la convocatoria H2020-FETOPEN-1-2016-2017, con el que se ha podido apoyar económicamente la investigación descrita en esta tesis doctoral.

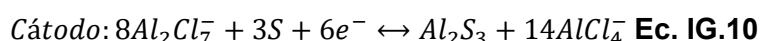
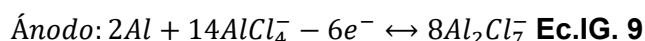
3.3. Cátodos de azufre y electrolitos AlCl₃:amida.

Los cátodos de azufre pertenecen al tipo de cátodos de conversión⁷³. El azufre es especialmente interesante primero por su abundancia, y segundo por su elevada capacidad específica (1675 mAh·g⁻¹), con la que se pueden obtener energías específicas elevadas aun cuando la diferencia de potencial no sea muy grande⁷³. La energía específica (W) en Wh·g⁻¹, se calcula a partir de la **ecuación IG.8**, donde Cd es la capacidad específica en Ah·g⁻¹ y V es la diferencia de potencial en voltios.

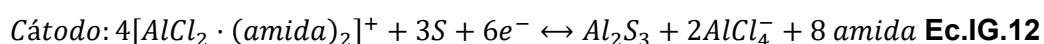
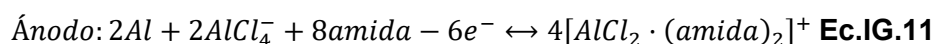
$$W = \frac{1}{2} Cd \times V^2 \text{ Ec. IG.8}$$

Para el caso de las baterías Al-S se han analizado las semirreacciones que tienen lugar en los electrodos, teniendo en cuenta que pueden definirse dos caminos de reacción en función de si la deposición de aluminio se obtiene por vía aniónica (**ecuaciones IG.9 y IG.10**) o catiónica⁷⁴ (**ecuaciones IG.11 y IG.12**):

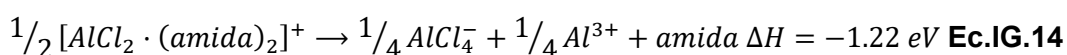
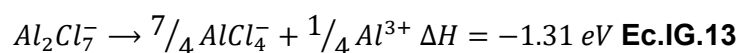
Camino de reacción 1 (deposición a partir del anión):



Camino de reacción 2 (deposición a partir del catión):



La simulación computacional de ambos caminos permite encontrar cuál de los dos es más probable desde el punto de vista energético⁷⁴. El funcionamiento del electrolito cloroaluminado $AlCl_3$:acetamida 1,3:1 implica que durante el proceso de descarga de una batería Al-S se genera Al_2S_3 . Para que ocurra este proceso es necesario que se libere la especie Al^{3+} en el cátodo de conversión de azufre, bien a partir de la especie aniónica $Al_2Cl_7^-$, o bien a partir de la especie catiónica $[AlCl_2 \cdot (amida)_2]^+$. Las simulaciones permiten calcular la energía de disociación de Al^{3+} a partir de ambos iones, además de la entalpía de ambas reacciones como se puede ver en las **ecuaciones IG.13 y IG.14**:



Ambas entalpías de reacción revelan que son procesos exotérmicos y por lo tanto ambos son termodinámicamente favorables. Sin embargo la energía de disociación del primero (**ecuación IG.13**) es 1,05 eV mientras que la energía de disociación del segundo (**ecuación IG.14**) es 1,33 eV. A la vista de los resultados el primer mecanismo de reacción (**ecuaciones IG.9 y IG.10**) está energéticamente más favorecido, lo que no quiere decir que no haya cierto grado de deposición a partir de la reacción descrita en la **ecuación IG.14** también, ya que en el funcionamiento de una celda electroquímica intervienen otras variables como la concentración de iones. En cualquier caso es importante señalar que el camino de reacción 1, energéticamente más favorecido, es el mismo por el que tiene lugar la electrodeposición de aluminio en electrolitos basados en líquido iónicos.

4. Electrolitos sólidos para almacenamiento de energía.

Para poder hacer frente a la demanda de baterías que se prevé, hasta ahora se ha visto que con aluminio sería posible obtener electrodos con alta capacidad

volumétrica, que pueden prevenir posibles problemas de disponibilidad de materias primas para baterías de litio. Además se ha descrito una alternativa para poder electrodepositar aluminio de manera reversible con electrolitos líquidos del tipo DES, que se obtienen a partir de materiales abundantes y baratos. Pero los electrolitos líquidos, recordemos, pueden presentar problemas de seguridad relacionados con las dendritas o las fugas, problemas que se mitigan en estado sólido.

Existen dos grandes familias de electrolitos sólidos generalmente: materiales cerámicos conductores de iones, y polímeros conductores de iones⁷⁵. Ambos mitigan el crecimiento dendrítico (y disminuyen el riesgo de cortocircuito en consecuencia), presentan mayor estabilidad térmica, química y electroquímica que los de tipo líquido, y en el caso de los de tipo polimérico permiten el diseño de dispositivos flexibles⁷⁶. Comparando ambos tipos de electrolitos sólidos (cerámicos inorgánicos y poliméricos orgánicos), los poliméricos tienen varias ventajas frente a los cerámicos: principalmente su mejor interfaz sólido-sólido con los electrodos y su mayor tenacidad⁷⁷.

El polímero con el que se inicia la investigación de los electrolitos sólidos para baterías de litio basados en materiales orgánicos, o poliméricos, es el poli (óxido de etileno) (PEO)^{78,79}. La unidad estructural de este polímero ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) está formada por carbono, hidrógeno y oxígeno. Cuando se mezcla con una sal de litio, los iones Li^+ se coordinan con los oxígenos de una misma cadena, o de cadenas adyacentes. La elevada concentración de oxígenos a lo largo de las cadenas permite que los iones de litio puedan “saltar” entre oxígenos próximos y transportar la carga entre los electrodos. Este proceso se ve favorecido por la mayor tortuosidad que tienen las cadenas del polímero en estado amorfo⁸⁰. Tras PEO se han descrito electrolitos sólidos poliméricos a partir de materiales como poli (acrilonitrilo) (PAN)⁸¹, poli (fluoruro de vinilideno) (PVdF)⁸², o el copolímero poli (fluoruro de vinilideno-hexafluoro

propileno) (PVdF-HFP)⁸³, poli (metacrilato de metilo) (PMMA)⁸⁴, o poli (cloruro de vinilideno) (PVC)⁸⁵, entre otros materiales poliméricos.

Dentro de los electrolitos poliméricos se pueden hacer dos distinciones: los denominados “secos”⁸⁶ que presentan conductividades bajas de $10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$; y los más interesantes, los denominados geles o plastificados⁸⁷, con conductividades varios ordenes de magnitud superiores, de aproximadamente 10^{-5} - $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Estos últimos se consideran *composites* donde un electrolito líquido es añadido a una matriz polimérica, por lo que los geles pueden considerarse como un estado intermedio entre los electrolitos líquidos y sólidos. Este estado intermedio permite mantener en gran medida las buenas propiedades electroquímicas de electrolito líquido, pero a partir de un medio electrolítico que no fluye gracias a la matriz polimérica.

Además, cabe destacar otra propiedad de los electrolitos tipo gel cuando se trabaja con electrolitos líquidos sensibles a la humedad, como los DES de aluminio. El gran incremento de la viscosidad del medio que se produce cuando se pasa de un electrolito líquido a un electrolito polimérico tipo gel inhibe la difusión de moléculas de agua. Si bien no son inertes completamente al contacto con la humedad del aire, los electrolitos líquidos sensibles embebidos en la matriz polimérica sí que están más protegidos, es decir, reaccionan más lentamente o de manera menos violenta cuando son expuestos a la humedad. Esta última propiedad es particularmente relevante para los DES compuestos por AlCl_3 :amida, que son un medio excelente para la electrodeposición reversible de aluminio, y que en estado sólido podrían ser más manejables y seguros.

5. Descripción del objetivo.

La investigación descrita en esta tesis doctoral forma parte de uno de los paquetes de trabajo de proyecto SALBAGE (GA N° 766581). Tiene como objetivo principal la obtención de electrolitos sólidos poliméricos para baterías de aluminio, a partir de

disolventes eutécticos profundos (DES). Para alcanzar este objetivo principal, se han identificado otros objetivos secundarios:

- ✓ Desarrollar una metodología sencilla y adaptable, para ser implementada en un entorno de humedad controlada. Este proceso debe ser respetuoso con el medio ambiente, por lo que el uso de disolventes debe estar controlado o reducido.
- ✓ Identificar qué polímeros sirven de matriz para obtener electrolitos tipo gel a partir de los electrolitos líquidos de aluminio y naturaleza DES uralumina y acetamidinoalumina, seleccionados por los expertos del proyecto europeo SALBAGE.
- ✓ Estudiar cómo la estructura del polímero afecta a las propiedades reológicas y electroquímicas del gel. En particular se ha estudiado el efecto de la estructura química del polímero, el peso molecular, y la fracción en peso de polímero.
- ✓ Caracterizar la estructura de los electrolitos tipo gel, así como la especiación de los mismos mediante espectroscopia de infrarrojo y Raman.

6. Estructura de la tesis.

Esta tesis doctoral está compuesta por seis capítulos y dos apéndices que se encuentran resumidos a continuación:

Capítulo 1. Electrolitos poliméricos tipo gel de aluminio: metodología y caracterización. Se detallan las dos metodologías que se han diseñado para preparar los electrolitos de aluminio. También se recogen los métodos de caracterización utilizados a lo largo de la tesis, muchos de ellos adaptados al trabajo dentro de *glove box*.

Capítulo 2. Metodología en 2 pasos para electrolitos sensibles a la humedad y el oxígeno atmosférico. En este capítulo se pueden encontrar los resultados obtenidos a partir de la metodología en dos pasos descrita en el capítulo anterior. Se caracteriza la composición mediante espectroscopia de infrarrojo, las propiedades reológicas

mediante experimentos de autofluencia, y las propiedades electroquímicas de los electrolitos de litio preparados como modelos.

Capítulo 3. Polímeros para el diseño de electrolitos de aluminio tipo gel. Se estudia la idoneidad de numerosos polímeros y copolímeros comerciales, todos en el rango de pesos moleculares altos ($M_w \geq 100.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), para obtener electrolitos tipo gel cuando se mezclan con DES de composición AlCl_3 :urea.

Capítulo 4. Geles de PEO, PDMS y PCL para electrolitos de aluminio. Este capítulo está centrado en los polímeros que mejores resultados han permitido obtener en el Capítulo 3 en cuanto a propiedades reológicas y electroquímicas. Se evalúa qué influencia tiene el peso molecular sobre la viscosidad y elasticidad (en caso de haberla) de los electrolitos tipo gel basados en PEO, PDMS y PCL, y cómo afecta a sus propiedades electroquímicas.

Capítulo 5. Estructura molecular de los electrolitos tipo gel para baterías de aluminio. Con ayuda de espectroscopia FT-IR, Raman y ^{27}Al -RMN se analiza la composición tanto del electrolito líquido U150 (AlCl_3 :urea 1,5:1) como de los geles de PEO, PDMS y PCL. Además se proponen sendas estructuras conformacionales que, para el caso de los geles de PEO son corroboradas en detalle gracias a la simulación computacional proporcionada por el Departamento de Conversión y Almacenamiento de Energía de la Universidad Técnica de Dinamarca (*DTU Energy*), colaborador del Proyecto SALBAGE.

Capítulo 6. Formación de geles de acetamidinoalumina y poli (óxido de etileno). En este capítulo se utiliza otro DES diferente al que se ha venido utilizando en los capítulos anteriores (AlCl_3 :urea). El nuevo electrolito, acetamidinoalumina, de composición AlCl_3 :acetamidina 2,5:1 se utiliza para preparar electrolitos tipo gel con PEO, con el fin de comparar si es posible obtener las mismas propiedades mecánicas,

analizar la especiación en comparación con sus homólogos de urea, y comprobar sus propiedades electroquímicas.

Apéndices.

- **A. I. Hidrogeles de PEO: viscoelasticidad.** Estudio reológico sobre la formación de hidrogeles con PEO ($M_w > 1 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) de ultra alto peso molecular.
- **A. II. Compuestos de inclusión.** Breve estudio conformacional sobre PEO de ultra alto peso molecular en compuestos de inclusión con urea.

Referencias bibliográficas.

1. Jana, A.; García, R. E. Lithium dendrite growth mechanisms in liquid electrolytes. **2017**, *41*, 552-565.
2. Li, Y.; Lu, Y.; Adelhelm, P.; Titirici, M. -M.; Hu, Y. -S. Intercalation chemistry of graphite: alkali metal ions and beyond. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4655-4687.
3. Xu, J.; Dou, Y.; Wei, Z.; Ma, J.; Deng, Y.; Li, Y.; Liu, H; Dou, S. Recent progress in graphite intercalation compounds for rechargeable metal (Li, Na, K, Al)-Ion Batteries. *Adv. Sci.* **2017**, *4*, 1700146.
4. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Material Research Bulletin.* **1980**, *15*, 783-789.
5. Yu, S. -H.; Feng, X.; Zhang, N.; Seok, J.; Abruña, H. D. Understanding Conversion-Type Electrodes for Lithium Rechargeable Batteries. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 273-281.
6. Hamidah, N. L.; Wang, F. M.; Nugroho. G. The understanding of solid electrolyte interface (SEI) formation and mechanism as the effect of fluoro-o-phenylenedimaleimide (F-MI) additive on lithium-ion battery. *Surf. Interface Anal.* **2019**, *51*, 345-352.
7. Besenhard, J. O.; Winter, M.; Yang, J.; Biberacher, W. Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes. *J. Power Sources.* **1995**, *54*, 228-231.
8. Buchmann, I. Batteries in a portable world: a handbook on rechargeable batteries for non-engineers (2nd Ed.). **2001**, Richmond, Canadá: Cadex Electronics.
9. Borah, R.; Hugson, F.R.; Johnston, J.; Nann, T. On battery materials and methods. *Materials Today Advances.* **2020**, *6*, 100046.
10. NASA global climate change. Carbon dioxide concentration. Julio 2020.
<https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>
11. Berzelius, J. J. Ein neues mineralisches Alkali und ein neues Metall. *J. für Chemie und Physik.* **1817**, *21*, 44-48.

12. Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*. **1976**, *192*, 1126–1127.
13. Nagaura, T.; Tozawa, K. Lithium-ion rechargeable battery. *Prog. Batteries Sol. Cells*. **1990**, *9*, 209–212.
14. All 2019 Nobel prizes. Junio 2020.
<https://www.nobelprize.org/all-2019-nobel-prizes/>
15. Zubi, G.; Dufo-López, R.; Carvalho, M.; Pasaoglu, G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspective. *Renewable and sustainable Energy Reviews*. **2018**, *89*, 292-308.
16. Vikström H.; Davidsson S.; Höök M. Lithium availability and future production outlooks. *Appl Energy*. **2013**, *110*, 252–66.
17. European Commission. Critical metals in strategic energy technologies – Assessing rare metals as supply-chain bottlenecks in low-carbon energy technologies. *Publications Office of the European Union*. **2011**.
18. Amnesty International. Human rights abuses in the Democratic Republic of the Congo power the global trade in cobalt. **2016**. (Septiembre, 2020).
<https://www.amnesty.org/en/documents/afr62/3183/2016/en/>
19. Choi, D.; Wang, W.; Yang, Z. Material Challenges and Perspectives. En Yuan, X.; Liu, H.; Zhang, J. (Ed.). *Lithium-Ion Batteries. Advanced Materials and Technologies*. **2011**, 1-51. Boca Raton, USA: Taylor and Francis Group.
20. Wang, J.; Yamada, Y.; Sodeyama, K.; Watanabe, E.; Takada, K.; Tateyama, Y.; Yamada, A. Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries. *Nat. Energy*. **2018**, *3*, 22-29.
21. Davidson, R.; Verma, A.; Santos, D.; Hao, F.; Fincher, C. D.; Zhao, D.; Attari, V.; Schofield, P.; Buskirk, J. Van.; Fraticelli-Cartagena, A.; Alivio, T. E. G.; Arroyave, R.; Xie, K.; Pharr, M.; Mukherjee, P.; Banerjee, S. Mapping mechanisms and growth regimes of magnesium electrodeposition at high current densities. *Mater. Horiz*. **2020**, *7*, 843-854.
22. Davidson, R.; Verma, A.; Santos, D.; Hao, F.; Fincher, C.; Xang, S.; Van Buskirk, J.; Xie, K.; Pharr, M.; Mukherjee, P. P.; Banerjee, S. Formation of Magnesium Dendrites during Electrodeposition. *ACS Energy Lett*. **2019**, *4*, 375-376.

23. Winter, M.; Barnett, B.; Xu, K. Before Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 11433-11456.
24. Markowitz, M. M. Alkali Metal-Water Reactions. *J. Chem. Educ.* **1963**, *40*, 633-636.
25. Hulot, M. *Compt. Rend.* **1855**, *40*, 1148.
26. Tommasi, D. Traité des piles électriques: piles hydro-électriques accumulateurs, piles thermo-électriques et pyro-électriques. *George Carré, Paris* **1889**, 131.
27. Ørsted, H. C. Oversigt over det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Forhanligar og dets Medlemmerz Arbeider, fra 31 Mai 1824 til 31 Mai 1825. **1825**, 15-16.
28. Favero, G.; Jobstraibizer, P. The distribution of aluminium in the Earth: from cosmogenesis to Sial evolution. *Coordination Chemistry Review.* **1996**, *149*, 367-400.
29. Monti, D.; Ponrouch, A.; Araujo, R. B.; Barde, F.; Johansson, P.; Palacin, M. R. Multivalent Batteries-Prospects for High Energy Density: Ca Batteries. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 79.
30. Zaromb, S.; Foust Jr., R. A. Feasibility of Electrolyte Regeneration in Al Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1962**, *109*, 1191-1192.
31. Zaromb, S. The Use and Behavior of Aluminum Anodes in Alkaline Primary Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1962**, *109*, 1125.
32. Elia, G. A.; Marquardt, K.; Hoeppe, K.; Fantini, S.; Lin, R.; Knipping, E.; Peters, W.; Drillet, J.-F.; Passerini, S.; Hahn, R. An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. *Adv. Matter.* **2016**, *28*, 7564-7579.
33. Li, Q.; Bjerrum, N. J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review. *J. Power Sources.* **2002**, *110*, 1-10.
34. Phinergy demonstrates aluminum-air battery capable of fueling an electric vehicle for 1000 miles (Septiembre 2020).
<https://phys.org/news/2013-03-phinergy-aluminum-air-battery-capable-fueling.html>
35. Shkolnikov, E. I.; Zhuk, A. Z.; Vlaskin, M. S. Aluminum as energy Carrier: Feasibility analysis and current technologies overview. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 4611-4623.
36. Ruben, S.; Ruben, S.; Rochelle, N. *US Patent 2.638.489*, **1953**.

37. Lannot, M.P.; D'Ussel, L.; Hastings, J. Comparison of aluminum silver oxide and lithium oxyhalide batteries performances for underwater weapons propulsion. *Proc. 34th Int. Power Sources Symp.* (Cherry Hill, NJ, USA). **1990**, 112–114.
38. Rao, B. M. L.; Shah, S. A.; Zakrzewski, J.; Hamlen, R. P.; Halliop, W. *Symp. Auton. Underw. Veh. Technol.* (Cambridge, UK). **2014**, 109–112.
39. Licht, S.; Jeitler, J. R.; Hwang, J. H. Aluminum Anodic Behavior in Aqueous Sulfur Electrolytes. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 4959-4965.
40. Licht, S.; Marsh, C. A Novel Aqueous Aluminum/Ferricyanide Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, L109-L111.
41. Licht, S.; Myung, N. A High Energy and Power Novel Aluminum/Nickel Battery. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, L179-L182.
42. Cardenas-Valencia, A. M.; Short, R. T.; Adornato, L.; Langebrake, L. Recent Developments of Semi-fuel Cells for Powering Underwater Sensors and Platforms. *ECS Transactions.* **2010**, *26*, 417-429.
43. Zhang, Y.; Liu, S.; Ji, Y.; Ma, J.; Yu, H. Emerging Nonaqueous Aluminum-Ion Batteries: Challenges, Status and Perspectives. *Adv. Mater.* **2018**, 1706310.
44. Ponrouch, A.; Bitenc, J.; Dominko, R.; Lindahl, N.; Johansson, P.; Palacin, M. R. Multivalent rechargeable batteries. *Energy Storage Materials.* **2019**, *20*, 253-262.
45. Reed, L. D.; Arteaga, A.; Menke, E. J. A Combined Experimental and Computational Study of an Aluminum Triflate/Diglyme Electrolyte. *J. Phys. Chem. B.* **2015**, *119*, 12677–12681.
46. Konovalov, M. I.; Plotnikov, V. A. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1899**, *31*, 1020.
47. Plotnikov, V. A. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1902**, *34*, 466.
48. Bakkar, A.; Neubert, V. A new method for practical electrodeposition of aluminium from ionic liquids. *Electrochemistry communications.* **2015**, *51*, 113-116.
49. Chung, S.-H.; Manthiram, A. Current Status and Future Prospects of Metal-Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901125.
50. The Sigal process for electrodeposition of aluminium. *Anti-Corrosion Methods and Materials.* **1985**, *32*, 13-13.

51. Walden, P. Über die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze. *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, *8*, 405-422.
52. Balducci, A. Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries. *Top. Curr. Chem (Z)*. **2017**, *375*, 1-27.
53. Hu, Y.; Sun, D.; Luo, B.; Wang, L. Recent Progress and Future Trends of Aluminium Batteries. *Energy Technol.* **2019**, *7*, 86-106.
54. Welton, T. Ionic liquids: a brief review. *Biophysical Reviews*. **2018**, *10*, 691-706.
55. Fumino, K.; Ludwig, R. Analyzing the interaction energies between cation and anion in ionic liquids: the subtle balance between coulomb forces and hydrogen bonding. *J. Mol. Liq.* **2014**, *192*, 94-102.
56. Ghandi, K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*. **2014**, *4*, 44-53.
57. Reynolds, G. F.; Dymek, C. J. Primary and secondary room-temperature molten-salt electrochemical cells. *J. Power Sources*. **1985**, *15*, 109-118.
58. Yang, H.; Li, H.; Li, J.; Sun, Z.; He, K.; Cheng, H. -M.; Li, F. The Rechargeable Aluminum Battery: Opportunities and Challenges. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 11978-11996.
59. Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 11060-11082.
60. Braunstein, J. (Ed.); Mamantov, G. (Ed.); Smith, G. P. (Ed.). Advances in Molten Salt Chemistry Vol. 1. **1971**. Plenum Press:New York.
61. Huglen, R.; Poulsen, F. W.; Mamantov, G.; Marassi, R.; Begun, G. M. Raman spectral studies of elemental sulfur in Al_2Cl_6 and chloroaluminate melts. *Inorg. and Nucl. Chem. Lett.* **1978**, *14*, 167-172.
62. Qin, Q. -X.; Kazacos, M. S. Electrodeposition and dissolution of aluminium in ambient temperature molten salt system aluminium chloride N-Butylpyridinium Chloride. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *168*, 193-206.
63. Bogolowski, N.; Drillet, J. -F. Activity of different AlCl_3 -based electrolytes for the electrically rechargeable aluminium-air battery. *Electrochimica Acta*. **2018**, *274*, 353-358.

64. Hu, P.; Zhang, R.; Meng, X.; Liu, H.; Xu, C.; Liu, Z. Structural and Spectroscopic Characterizations of Amide- AlCl_3 -Based Ionic Liquid Analogues. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2374-2380.
65. Abbott, A. P.; Harris, R. C.; Hsieh, Y. -T.; Ryder, K. S.; Sun, I.-W. Aluminium electrodeposition under ambient conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14675.
66. Abood, H. M. A.; Fadhil, M. H. Investigation of Lewis Acid-Base Reaction of Acidic species Present in Aluminium Chloride-Urea Ionic Liquid $[\text{AlCl}_2 \cdot n\text{Urea}]^+$. *J. of Al-Nahrain University.* **2014**, *17*, 71-75.
67. Abood, H. M. A.; Abbott, A. P.; Ballantyne, A. D.; Ryder, K. S. Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of $[\text{AlCl}_2 \cdot n\text{Amide}]^+ \text{AlCl}_4^-$ and comparison with imidazolium based systems. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3523-3525.
68. Gao, T.; Li, X.; Wang, X.; Hu, J.; Han, F.; Fan, X.; Suo, L.; Pearse, A. J.; Lee, S. B.; Rubloff, G. W.; Gaskell, K. J.; Noked, M.; Wang, C. A rechargeable Al/S Battery with an Ionic-Liquid Electrolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9898–9901.
69. Jiao, H.; Wang, C.; Tu, J.; Tian, D.; Jiao, S. A rechargeable Al-ion battery: Al/molten AlCl_3 -urea/graphite. *Chem Commun.* **2017**, *53*, 2331-2334.
70. Angell, M.; Pan, C. -J.; Rong, Y.; Yuan, C.; Lin, M.-C.; Hwang, B. -J.; Dai, H. High Coulombic efficiency aluminium-ion battery using an AlCl_3 -urea ionic liquid analog electrolyte. *PNAS*, **2017**, *114*, 834-839.
71. Zhang, C.; Ding, Y.; Zhang, L.; Wang, X.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Yu, G. A sustainable Redox-Flow Battery with an Aluminium-Based, Deep-Eutectic Anolyte. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 7454-7459.
72. Bian, Y.; Li, Y.; Yu, Z.; Chen, H.; Du, K.; Qiu, C.; Zhang, G.; Lv, Z.; Lin, M.-C. Using an AlCl_3 /Urea Ionic Liquid Analog Electrolyte for Improving the Lifetime of Aluminum-Sulfur Batteries. *Chem. Electro. Chem.* **2018**, *5*, 3607-3611.
73. Zhu, J.; Zou, J.; Cheng, H.; Gu, Y.; Lu, Z. High energy batteries based on sulfur cathode. *Green Energy & Environment.* **2019**, *4*, 345-359.
74. Chu, W.; Zhang, X.; Wang, J.; Zhao, S.; Liu, S.; Yu, H. A low-cost deep eutectic solvent electrolyte for rechargeable aluminium-sulfur battery. *Energy Storage Materials.* **2019**, *22*, 418-423.

75. Fan, L.; Wei, S.; Li, S.; Li, Q.; Lu, Y. Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries. *Adv. Energy. Mater.* **2018**, 1702657.
76. Fergus, J. W. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources.* **2010**, 195, 4554-4569.
77. Zhou, D.; Shanmukaraj, D.; Tkacheva, A.; Armand, M.; Wang, G. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects. *Chem.* **2019**, 5, 2326-2352.
78. Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. V. Complexes of alkali metal ions with poly (ethylene oxide). *Polymer.* **1973**, 14, 589.
79. Armand, M. B.; Chabagno, J. M.; Duclot, M. in Fast Ion Transport in Solids, Vashishta, P. (Ed.); Mundy, J. N. (Ed.); Shenoy, G. K. (Ed.). **1979**. (North Holland, Amsterdam). 131.
80. Xue, Z.; He, D.; Xie, X. Poly (ethylene oxide)-based electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A.* **2015**, 3, 19218.
81. Xue, R.; Huang, H.; Chen, L.; Wang, K. Characteristics of electric double layer capacitors using a PAN-based electrolyte. *Solid State Ionics.* **1993**, 59, 1-4.
82. Arcella, V.; Sanguineti, A.; Quartarone, E.; Mustarelli, P. Vinylidene fluoride - hexafluoropropylene copolymers as hybrid electrolyte components for lithium batteries. *J. Power Sources* **1999**, 81, 790-794.
83. Saito, Y.; Kataoka, H.; Capiglia, C.; Yamamoto, H. Ionic Conduction Properties of PVDF-HFP Type Gel Polymer Electrolytes with Lithium Imide Salts. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, 104, 2189-2192.
84. Bohnke, O.; Frand, G.; Rezrazi, M.; Rousselot, C.; Truche, C. Fast ion transport in new lithium electrolytes gelled with PMMA. 1. Influence of polymer concentration. *Solid State Ionics* **1993**, 66, 97-104.
85. Baskakova, Y. V.; Yarmolenko, O. V.; Efimov, O. N. Polymer gel electrolytes for lithium batteries. *Russian Chemical Reviews.* **2012**, 81, 367-380.
86. Ileperuma, O. A. Gel polymer electrolytes for dye sensitized solar cells: a review. *Materials Technology.* **2013**, 28, 65-70.

87. Feuillade, G.; Perche, Ph. Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells. *J. Appl. Electrochem.* **1975**, 5, 63-69.

Capítulo 1

Electrolitos poliméricos tipo gel de aluminio: metodología y caracterización

Capítulo 1

En este capítulo se detallan los métodos experimentales que se han utilizado para preparar los electrolitos junto con los métodos de caracterización. Muchos de ellos han tenido que ser adaptados para poder llevarse a cabo dentro de la propia caja de guantes o con la mínima exposición posible a la humedad del aire. La metodología de preparación de los electrolitos también ha tenido que ser desarrollada para nuestros electrolitos al no encontrar una en la bibliografía compatible con electrolitos sensibles a la humedad, polímeros de peso molecular ultra alto y evitando el uso de disolventes.

1. Metodología en 2 pasos.

Como paso previo antes de abordar la preparación de electrolitos tipo gel de aluminio, se diseñó un método adaptable, con posibilidad de llevarse a cabo dentro de una atmósfera de humedad controlada. Para ello, como ha venido ocurriendo en el mundo de las baterías, el litio es la fuente de inspiración. El grupo de investigación HEMPOL, tiene años de experiencia en el desarrollo de métodos sin disolvente para la obtención de electrolitos entrecruzados físicamente para el transporte de iones de litio, basados en PEO^{1,2}. La metodología utilizada para preparar este tipo de electrolitos consiste en la disolución de la sal de litio, una arcilla modificada que funciona como entrecruzante

físico (sepiolita), y el polímero PEO en los disolventes carbonados tradicionales, o en líquidos iónicos^{3,4}. Después esa mezcla es extruida, y la colada de extrusión se prensa para preparar filmes manejables que son caracterizados. A modo de comparación este método se ha designado como *Método en 1 paso*.

Los entrecruzamientos físicos de carácter reversible obtenidos a través de la sepiolita modificada (TPGS-Sepiolita, o TPGS-S), por contra de los químicos irreversibles, permiten obtener electrolitos sólidos a 90 °C, muy por encima de la temperatura de fusión del polímero ($T_{m_{PEO}} = 65\text{ °C}$), pero sin dejar de ser materiales termoplásticos y potencialmente reciclables. Además estos electrolitos han demostrado tener buena ciclabilidad, así como suprimir el crecimiento dendrítico al ser considerados membranas sólidas densas^{5,6}.

En cuanto a las propiedades electroquímicas de los electrolitos obtenidos a partir de este método, cabe destacar que ha sido posible obtener conductividades iónicas del orden de 10^{-4} S cm^{-1} a 25 °C, en el orden de magnitud de los electrolitos líquidos comerciales⁷. Estos buenos resultados de conductividad son debidos al uso de PEO de ultra alto peso molecular ($M_w > 10^6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). En la comunidad científica es conocido que cuanto mayor sea el peso molecular de la cadena polimérica, menor es la cantidad de polímero que se necesita para generar una red que constituya un gel⁸. Este comportamiento de los polímeros ha sido estudiado en profundidad para los hidrogeles de PEO⁸ (ver apéndice I). Cuando se alcanza un peso molecular de $4 \times 10^6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ es posible preparar geles en agua con cantidades de polímero que van de 0,63 a 7 wt%, en las que los geles pasan de ser una red semidiluida a una red concentrada (con más de un 90 wt% de disolvente, agua en este caso). Se puede aprovechar esta propiedad sustituyendo agua por un líquido iónico, por ejemplo, para incrementar las propiedades mecánicas de las membranas obtenidas, utilizando una menor concentración de polímero.

El método que se ha venido a denominar *Método en 1 paso* tiene varias ventajas, tanto medioambientales (no utiliza disolventes) como prácticas (es un método sencillo y escalable). Sin embargo, son necesarias ciertas modificaciones para poder aplicar este método a la obtención de electrolitos de aluminio, ya que la extrusión es un proceso difícil de llevar a cabo en atmósfera anhidra, necesaria porque los electrolitos de aluminio son higroscópicos y se hidrolizan desprendiendo HCl (ver Ec. IG.7).

Este es el punto de partida para el desarrollo de lo que se ha denominado *Método en 2 pasos*. En la **figura 1.1** se puede ver un esquema de este método pensado para ser implementado en los electrolitos de aluminio, aunque su desarrollo inicial se hizo con electrolitos de litio. También en la **figura 1.1** está representado el esquema de lo que se ha denominado *Método en 1 paso*, que, como se ha mencionado anteriormente, es la manera de llamar al método original previamente publicado en el grupo de investigación^{1,2,3,5}.

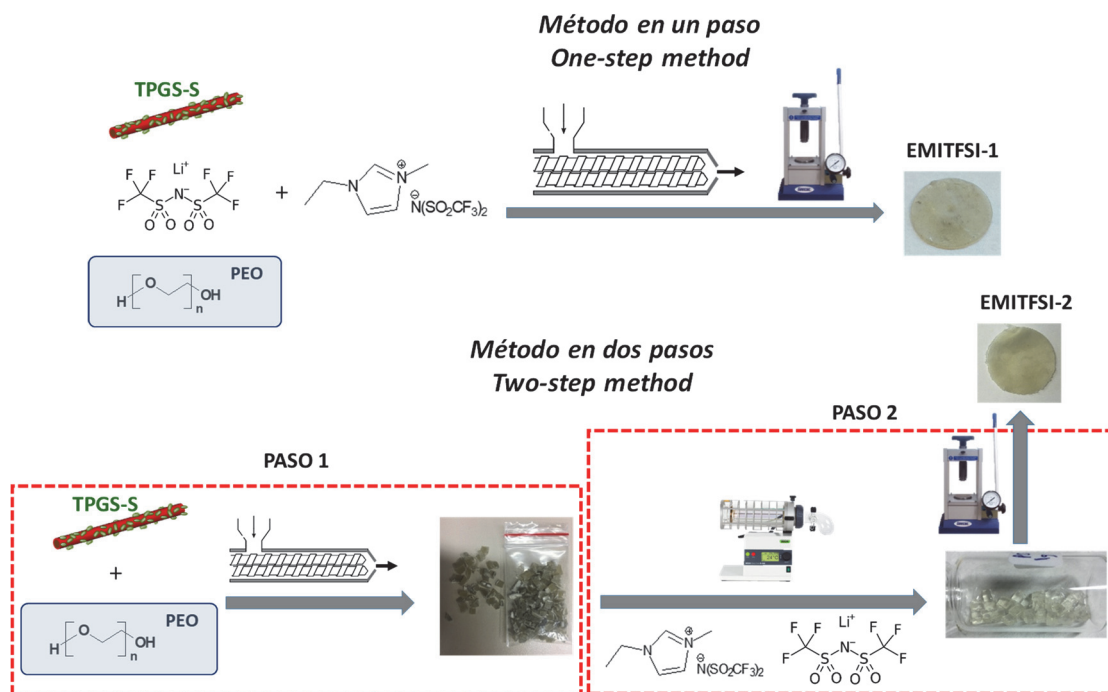


Figura 1.1. Comparación de los métodos en uno (arriba) y dos pasos (abajo).

1.1. Materiales.

Para el *Método en 2 pasos* todos los materiales fueron usados sin purificación adicional. Poli (óxido de etileno) (PEO) ($M_w = 5 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), bis (trifluorometano) sulfonilimida de litio (LiTFSI) 99,95%, succinato de D- α -tocoferol polietilenglicol 1000 (TPGS) (Sigma-Aldrich, San Luis, Misuri, EE.UU.). Bis (trifluorometano sulfonil) imida de 1-etil-3-metil imidazolio (EMITFSI) 99,5% (Solvionic, Toulouse, Francia). Sepiolita (S) (Tolsa, Madrid, España), que se modifica superficialmente con TPGS para ser utilizada como refuerzo TPGS-S⁹.

1.2. Parte experimental.

Antes de llevar a cabo el *Método en 1 paso* descrito en la **figura 1.1**, se modifica superficialmente la sepiolita, un proceso que ya ha sido descrito previamente¹⁰. Utilizando ese mismo procedimiento, primero se disuelven 0,66 g de TPGS en 70 mL de agua MiliQ, con ayuda de un baño de ultrasonidos Branson 1210 (Marshall Scientific, New Hampshire, EE.UU.) y agitación magnética. Después, esa disolución se vierte en un homogeneizador mecánico refrigerado Dispermat® LC2 (VMA-Getzmann GMBH, Reichshof, Alemania). Se inicia la agitación a 300 rpm aproximadamente mientras sobre ella se añade 3 gramos de sepiolita con ayuda de una espátula en pequeñas porciones. Cuando la adición termina, las revoluciones del mezclador se suben hasta 8000 rpm y se mantiene la agitación durante 20 minutos. Tras este tiempo la mezcla de color marrón claro se vierte en un cristalizador y se deja secar toda la noche a 100 °C en una estufa. Al día siguiente el sólido se lava con 300 mL de agua MiliQ durante 2 horas con agitación magnética. La disolución se filtra con ayuda de un kitasato y una placa filtrante, para después cuantificar la cantidad de carbono de la mezcla a través de análisis elemental para confirmar dicha modificación superficial de las fibras de sepiolita, que debe ser de aproximadamente el 18 wt% de TPGS en la sepiolita modificada (TPGS-S).

En el *Método en 1 paso*, como se ve en el esquema superior de la **figura 1.1**, la sepiolita modificada superficialmente (TPGS-S), la sal de litio LiTFSI, y el polímero (PEO de $M_w = 5 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), todo ello mezclado con las proporciones necesarias junto con el líquido iónico EMITFSI se extruye en una extrusora Haake MiniLab (Thermo Fischer Scientific, Massachusetts, EE.UU.) a 120 °C, 80 rpm, y un tiempo de recirculación de 20 minutos. La colada se prensa con una prensa hidráulica manual (Specac Ltd., Orpington, Reino Unido). Después, el material prensado se troquela con la medida necesaria para obtener membranas de aproximadamente $\sim 500 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor y 20 mm de diámetro.

Por otro lado, el *Método en 2 pasos* guarda ciertas analogías en las condiciones de procesado con el *Método en 1 paso* como se puede ver en la **figura 1.1**. En este caso, durante el primer paso o paso de extrusión, se mezclan 2 gramos de una mezcla de PEO con 5 wt% de TPGS-S con ayuda de un mortero. Esta mezcla se extruye en la extrusora Haake MiniLab, con una temperatura de 120 °C, 80 rpm y el mínimo tiempo de residencia posible (sin recirculación en la cámara) que son aproximadamente 20 segundos. La colada se corta con ayuda de una tijera en pellets de aproximadamente 3 mm, que son la materia prima para el segundo paso.

Si bien el primer paso se lleva a cabo sin condiciones de humedad controlada, el segundo paso es fácilmente adaptable al interior de una caja de guantes, para llevarse a cabo en condiciones anhidras. Este segundo paso, que se denomina de hinchamiento, se planteó para ser reemplazado el electrolito de litio para el que está descrito, por un electrolito líquido de aluminio, y poder obtener electrolitos poliméricos tipo gel controlando la exposición a la humedad.

En el segundo paso o paso de hinchamiento es necesario preparar una disolución de 0,7 g de LiTFSI en 1,8 g del líquido iónico EMITFSI (2,44 mmol:4,6 mmol), con ayuda de un baño de ultrasonidos Branson 1210 (Marshall Scientific, New Hampshire,

EE.UU.) durante 20 minutos. Con una pipeta Pasteur, la disolución se vierte y distribuye de la manera más homogénea posible sobre todos los pellets (2 gramos), que se extienden sobre una de las paredes de un vial de vidrio tumbado. Una vez los pellets se han bañado con la disolución, el vial se introduce en un horno Büchi B-585 de vidrio (Büchi, Ciudad de Méjico, Méjico) a 80 °C durante 24 h, tiempo suficiente para que todo el líquido sea absorbido por el polímero al inducir térmicamente el movimiento de las cadenas, y se forme un material de tacto gomoso y aspecto homogéneo. Es muy importante remarcar que en ningún caso se aprecian restos de la disolución en el fondo del vial tras este paso de hinchamiento. Por último, el material se saca del vial con ayuda de unas pinzas y se prepara un film de 500 µm de espesor por moldeo por compresión, en condiciones de presión y temperatura de 75 °C, 2 Tn y 3 min, con una prensa hidráulica manual.

La utilización de pellets de 3 mm como producto de partida para el paso de hinchamiento no es algo intuitivo, sino que se probaron varios formatos. En primer lugar se trituró la colada de la extrusora para obtener un polvo de menos de 1 mm de partícula con ayuda de un triturador criogénico. En este caso se obtenían hinchamientos muy irregulares, porque cuanto menor es el tamaño de grano más eficiente es la absorción del líquido. Por lo tanto, la disolución era absorbida en el punto donde era depositada. Con pellets grandes (> 3 mm), la viscosidad de la disolución no hace posible la distribución homogénea de la fase líquida por todo el polímero para tener una concentración constante. Es por ello que el tamaño de 3 mm se ha comprobado que es óptimo para esta metodología.

2. Metodología para la preparación de electrolitos de aluminio.

El *Método en 2 pasos* permite obtener electrolitos de litio con buenas propiedades mecánicas, que se mantienen muy por encima de la temperatura de fusión del polímero, a la vez que propiedades electroquímicas iguales o incluso algo superiores a

las de sus homólogos obtenidos en un paso. Estos resultados están detallados en el capítulo 2. Sin embargo, cuando se intentó copiar este método para trabajar con electrolitos tipo DES de aluminio, llevando a cabo el paso de hinchamiento en condiciones anhidras dentro de una caja de guantes, los resultados son muy distintos.

En primer lugar, la mezcla de pellets de PEO reforzados con sepiolita modificada (material de partida utilizado en el paso 2) con el disolvente eutéctico profundo de composición AlCl_3 :urea (relación molar 1,5:1) (uralumina 150, U150) resulta en una separación de fases macroscópica, con poco hinchamiento del material polimérico. Algo parecido ocurre si se mezclan por separado el refuerzo mineral modificado, el polímero PEO y U150. En este caso es posible ver depositado en el fondo la sepiolita modificada gracias a su color marrón claro característico, sin interaccionar con ninguno de los componentes, y no se aprecia incremento de las propiedades mecánicas. Por lo tanto el método que habíamos pensado para preparar electrolitos sólidos poliméricos de aluminio no es útil.

Es necesario, por lo tanto, replantear el método que se va a utilizar para la preparación de electrolitos de aluminio. Está reportado en bibliografía como el PEO es moderadamente soluble en DES¹¹, por lo que es interesante comprobar el comportamiento de PEO de ultra alto peso molecular cuando se mezcla directamente con uralumina. En este caso el método empleado consiste en añadir el polímero PEO en pequeñas porciones sobre el electrolito líquido uralumina, para evitar agregados que disminuyan la eficacia de la solvatación o de las interacciones con el mismo.

El primer peso molecular utilizado es $9 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ mezclado a temperatura ambiente. El resultado no fue muy satisfactorio: no fue posible obtener una mezcla efectiva entre PEO y el DES U150. El PEO es un polímero semicristalino a temperatura ambiente, por lo tanto tiene dominios cristalinos altamente ordenados, frente a los cuales el DES no tiene capacidad suficiente de solvatación. Es necesario

aumentar la temperatura de la mezcla para fundir esos dominios cristalinos e incrementar la capacidad de solvatación del DES. La temperatura se sube hasta 70 °C como máximo, para estar seguros de tener todo el polímero fundido ($T_{m_{PEO}} = 65\text{ °C}$), pero sin que sea una temperatura capaz de deteriorar térmicamente al DES (el inicio de la descomposición térmica del electrolito está en 120 °C¹²).

Un indicador de que la movilidad de las cadenas facilita la formación del gel es que cuando la temperatura se acerca a la temperatura de fusión del polímero (50 - 60 °C) se puede ver un incremento de viscosidad muy grande en la mezcla, que era líquida a temperatura ambiente. Este aumento es tan grande que no es posible utilizar agitación magnética, y se comprueba que lo más efectivo es la agitación manual con varilla de vidrio (tampoco es posible utilizar espátulas de acero debido a que el fuerte carácter ácido del electrolito clorado uralumina lo corroe). Así, agitando vigorosamente la mezcla mientras el PEO se funde, es posible preparar geles de uralumina de forma sencilla. El procedimiento se describe con detalle en el apartado 2.2.

2.1. Materiales.

Para preparar electrolitos tipo gel de aluminio estudiados en esta tesis se han utilizado los siguientes polímeros suministrados por Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) si no se indica lo contrario, todos los materiales fueron utilizados sin purificación adicional.

- Poli (óxido de etileno) (**PEO**) (1×10^5 , 9×10^5 , 50×10^5 y $80 \times 10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (vinil pirrolidona) (**PVP**) ($0,4 \times 10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (vinil formal) (**PVF**) ($0,7 \times 10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli estireno-*block*-poli (etileno-*ran*-butileno)-*block*-poli estireno (**SEBS**) ($1,2 \times 10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (acetato de vinilideno) (**PVAc**) ($5,0 \times 10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (metacrilato de metilo) (**PMMA**) ($1,2 \times 10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

- Poli (metacrilato de butilo-co-metacrilato de metilo) (**P(BM-co-MMA)**) ($1,5 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (siloxano de dimetilo) (**PDMS**) ($1,4 \text{ y } 4,2 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Gelest, Morrisville, EE.UU.).
- Poli ϵ -caprolactona (**PCL**) ($0,8 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Perstorp, Warrington, Reino Unido).
- Poli (etileno-co-acetato de vinilo) con 18% de acetato de vinilo (**EVA**) (peso molecular desconocido).
- Poliuretanos termoplásticos: uno con estructura basada en un poliéter en la cadena flexible (**TPU_{PE}**), y otro con la cadena flexible basada en un poliéster (**TPU_{PCL}**) (Lubrizol, Wickliffe, Ohio, EE.UU.) (peso molecular desconocido).
- Los electrolitos líquidos de composición molar AlCl_3 :urea 1,5:1 (Uralumina 150 o U150), y 1,35:1 (Uralumina 135 o U135), y el electrolito líquido de composición molar AlCl_3 :acetamidina 2,5:1 (Acetamidinoalumina 250, AL250) (Scionix Ltd., Londres, Reino Unido).

2.2. Parte experimental.

El método estándar, a partir del que se obtienen los mejores resultados de mezcla para obtener los electrolitos de aluminio, es el siguiente: en primer lugar, en un vaso de precipitados se coloca la cantidad necesaria del electrolito líquido. Después se añade el polímero en pequeñas porciones sobre el electrolito líquido para evitar aglomerados indeseados. La mezcla se coloca sobre una placa calefactora y con ayuda de una varilla de vidrio se agita manualmente hasta que la temperatura alcanza los 70 °C. Cuando se alcanza esta temperatura la mezcla se agita durante 5 minutos más, para después apartarla de la fuente de calor y dejarla enfriar a temperatura ambiente. El gel pasa por un periodo de estabilización de alrededor de 48 h en las que hay un incremento de la viscosidad, que después se mantiene durante al menos tres meses. En la **figura 1.2** se puede ver una imagen de la agitación manual de un electrolito junto a un esquema del procedimiento.

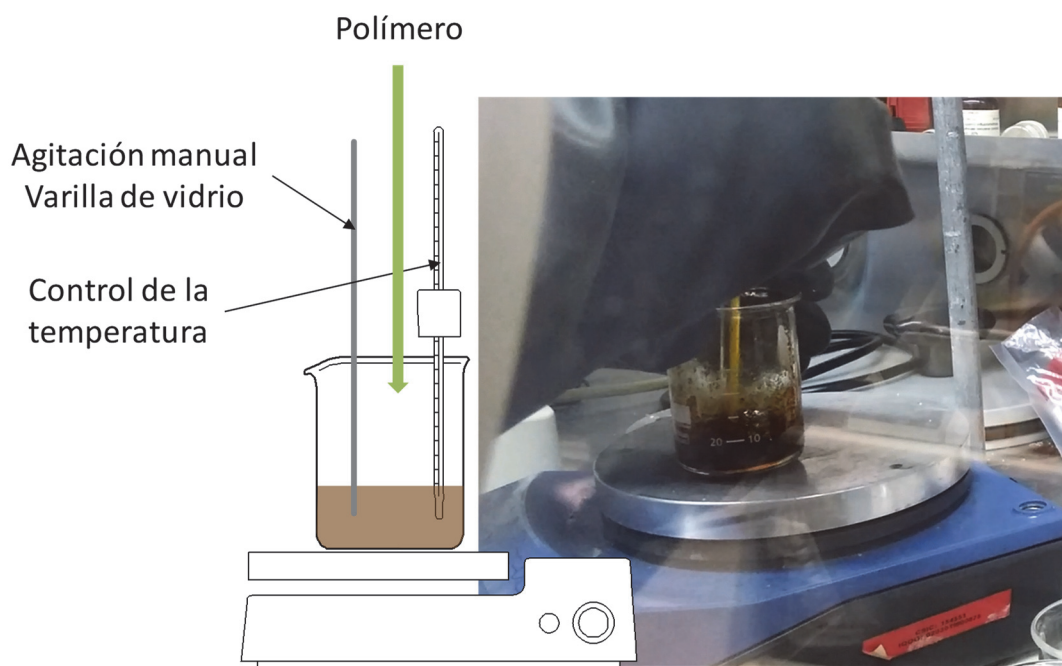


Figura 1.2. Esquema del método estándar de preparación de electrolitos tipo gel de aluminio.

La mezcla se realiza en el interior de una caja de guantes MBraun Labmaster 130 (M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, Garching, Alemania) en atmósfera anhidra de argón ($[O_2] < 1 \text{ ppm}$, $[H_2O] < 1 \text{ ppm}$), ya que el electrolito líquido uralumina es sensible a la humedad, recordemos que la sal de aluminio reacciona con el agua ambiental para producir $Al(OH)_3$ y HCl a través de una reacción exotérmica (Ec. IG.7).

Existe una pequeña variación del método estándar utilizado para preparar electrolitos sólidos de aluminio con polímeros que son fluidos o que no son pulverulentos a temperatura ambiente, como es el caso del PDMS. Cuando se preparan geles mediante el método estándar modificado, primero se añade en un vaso la cantidad de polímero. Sobre este se añade directamente el electrolito líquido. Sin necesidad de aumentar la temperatura, los componentes se remueven con ayuda de una varilla de vidrio. La mezcla se homogeneiza durante 10 minutos y tras 24h de reposo se obtiene un electrolito tipo gel de aspecto homogéneo.

En el caso de que el polímero sea poco fluido, o sea una pasta dura, el método estándar modificado no funciona tan bien, por lo que es necesario introducir un paso

extra. Este paso extra solo ha sido necesario en la preparación de electrolitos con PDMS de $4,2 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $2,5 \times 10^6 \text{ cSt}$ de viscosidad. En principio se utiliza el procedimiento estándar modificado, por lo que en primer lugar se añade el polímero en un vaso de precipitados. Pero en lugar de añadir ahora el electrolito líquido (si se añade y se mezcla se obtiene una separación del polímero y el electrolito cuando la mezcla se observa 24h después de la preparación), el polímero se calienta a 90°C durante 10 min. El polímero reblandecido se aparta de la fuente de calor y sobre él se añade el electrolito líquido, cuando la mezcla se encuentra a una temperatura no superior a los 70°C . La mezcla se agita con ayuda de una varilla de vidrio y se deja enfriar a temperatura ambiente.

3. Técnicas de caracterización específicas para electrolitos de Al.

El tener que trabajar en atmósfera anhidra dentro de una caja de guantes tiene también su influencia sobre las técnicas de caracterización que se pueden utilizar. Muchas técnicas son modificadas o adaptadas para que el contacto de los electrolitos tipo gel de aluminio y la humedad del ambiente sea el mínimo imprescindible.

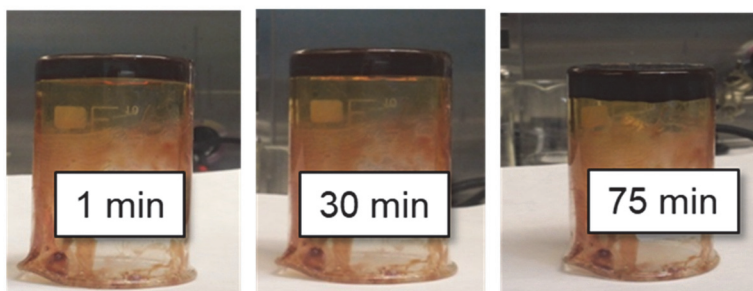
3.1. Propiedades mecánicas: viscosidad y elasticidad.

Para evaluar de manera cualitativa las propiedades reológicas de los electrolitos tipo gel se recurre al test del vaso invertido, una técnica ampliamente utilizada en la caracterización rutinaria de geles¹³. El comportamiento observado se registra con ayuda de una cámara de vídeo y se clasifican las muestras con un código de tres colores. Es una clasificación simple por la cual se le asigna el color rojo a los geles que fluyen inmediatamente al voltear el vaso que lo contiene (carácter líquido). El color verde se asigna a un gel que no fluye tras voltear el vaso, incluso en ocasiones no es posible apreciar una mínima deformación tras varias horas boca abajo (carácter sólido). El color amarillo se asigna a mezclas intermedias, que no fluyen inmediatamente tras girar el vaso boca abajo, pero tras un periodo corto de tiempo,

que puede ir desde unos segundos ($t > 10$ seg) hasta unos minutos (100 min), se aprecia como el electrolito comienza a deformarse (carácter de sólido blando con viscosidad variable).

Otra propiedad que se evalúa es la elasticidad. En este caso se trata de un OK/NOK test. Es decir, aprovechando el carácter pegajoso de los electrolitos, se pega una varilla de vidrio a la muestra y se estira hacia arriba con la mano. Con una cámara se puede registrar el comportamiento que permite discernir si un electrolito presenta carácter elástico o no. En la **figura 1.3** se pueden ver ejemplos del test del vaso invertido y de la elasticidad de algunos geles.

a) Test del vaso invertido



b) Test de elasticidad para un electrolito

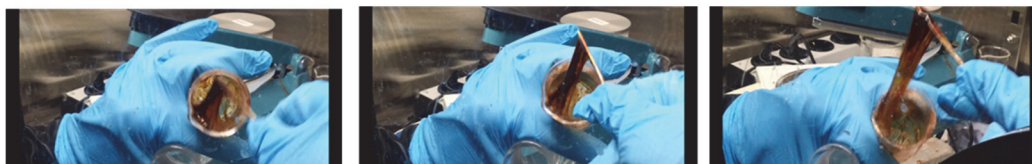


Figura 1.3. a) Ejemplo del test del vaso invertido para electrolitos de PEO, b) test de elasticidad.

3.2. Caracterización espectroscópica: FT-IR y Raman.

Para registrar los espectros de infrarrojo de los geles fuera de la caja de guantes, minimizando el daño provocado por la humedad del ambiente, fue necesario emplear ventanas de ZnSe de 2 mm de espesor y 20 mm de diámetro (Crystran, Poole, Dorset, Reino Unido). El espectro de este material está totalmente limpio de señales en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , y el ZnSe no es ni hidrofílico ni higroscópico. Por todo ello

es un material apto para registrar los espectros por transmisión. Para preparar las muestras dentro de la caja de guantes, una pequeña cantidad del gel se coloca sobre una de dichas ventanas. A continuación otra ventana igual se pone encima de la muestra. Este montaje tipo sándwich se guarda dentro de una caja de muestras de poliestireno (Ted Pella Inc., Redding, California, EE.UU.) que se recubre con Parafilm® con el fin de minimizar la exposición al aire hasta que se realice la medida.

Para realizar la medida se extrae el “sándwich” de la caja y se coloca en el soporte para medidas por transmisión. Los espectros se registran en un FT-IR PerkinElmer Spectrum-One (Perkin Elmer Inc., Waltham, Massachusetts, EE.UU.), acumulando 10 barridos, con resolución 4 cm^{-1} . Además de los geles, se mide de la manera descrita el espectro de los electrolitos líquidos. El espectro de PEO y de otros polímeros, sean sólidos o fluidos a temperatura ambiente, se registra mediante ATR-FT-IR utilizando el mismo espectrofotómetro con los mismos parámetros pero sin medidas especiales de preservación. En la **figura 1.4** se pueden ver las pastillas de ZnSe y el montaje tipo sándwich para medir los espectros de infrarrojo por transmisión.



Figura 1.4. Pastillas de ZnSe para medir infrarrojo por transmisión.

Los espectros Raman se han obtenido gracias a la colaboración del grupo de Física de Polímeros del ICTP. Tanto los espectros de los geles como de los electrolitos líquidos se han registrado en un equipo PerkinElmer System 2000 NIR FT-Raman (PerkinElmer Inc., Waltham, Massachusetts, EE.UU.), con un láser de 1064 nm de

longitud de onda, a una potencia de 500 mW, con 200 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . No fue inmediato encontrar la manera de hacer los espectros Raman. El primer intento consistió en copiar la estrategia utilizada para los espectros de FT-IR pero con ventanas de CaF_2 de 2 mm de espesor y 20 mm de diámetro (Crystran, Poole, Dorset, Reino Unido). Fue imposible medir un espectro tras varios intentos por la dificultad de enfocar el láser y cierta fluorescencia del material que enmascaraba el espectro de la propia muestra.

A continuación decidimos que dentro de un tubo RMN y con decano como sobrenadante las muestras se encontrarían muy protegidas y se podría intentar registrar los espectros Raman sobre ellas. Para preparar las muestras se utilizan tubos de RMN Wilmad Precision Class A (300 MHz) (Wilmad Lab Glass, Vineland, Nueva Jersey, EE.UU.), dentro de los cuales se coloca una pequeña cantidad de gel. Para alargar la durabilidad de estas muestras se añade decano como sobrenadante y después se sella el tubo con ayuda de Parafilm®. En la **figura 1.5** se puede ver una muestra preparada para medir tanto Raman como ^{27}Al -RMN.



Figura 1.5. Gel preparado para medir Raman y ^{27}Al -RMN.

El diámetro de estos tubos es de 5 mm de diámetro, lo que hace muy complicado introducir muestras debido a su pegajosidad y elasticidad. Es por ello que solo un reducido número de muestras han podido ser medidas en Raman.

3.3. Caracterización mediante ^{27}Al -RMN.

Esta técnica nos permite identificar las especies cloroaluminadas presentes tanto en los electrolitos líquidos como en los geles, además de variaciones en su concentración relativa. Los espectros de ^{27}Al -RMN se registran en un espectrómetro Bruker 400 (400 MHz) (Bruker Co., Massachusetts, EE.UU.), referenciados con una disolución 1,1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en D_2O^{14} . Las muestras se preparan en tubos de RMN de 5 mm iguales que los que se utilizan para Raman. De hecho, las mismas muestras que se miden en Raman después se utilizan para realizar los RMN.

3.4. Electroquímica: voltametría cíclica y conductividad.

Las medidas de voltametría cíclica se llevan a cabo en un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302 (Metrohm AG, Herisau, Suiza). Se utiliza aluminio de pureza 99,9999% (Goodfellow, Huntington, Reino Unido) para preparar los electrodos de las celdas electroquímicas obtenidas por impresión 3D de PET-G en el laboratorio. Todos los electrodos de aluminio se lavan con una disolución 10 M de KOH y agua desionizada previamente a la medida para atacar la capa de óxido de aluminio pasivante. La superficie del electrodo de trabajo es de $0,85\text{ cm}^2$ y los electrolitos tienen un espesor de 1 mm, que se consigue mantener constante gracias a unos pequeños topes que separan la tapa superior e inferior cuando se monta la celda. En la **figura 1.6 a)** se puede ver una imagen de la celda electroquímica abierta utilizada para las medidas electroquímicas. Junto a esta, en la **figura 1.6 b)** se puede ver la celda montada y preparada para medir una muestra. Además en la **figura 1.6 c)** se puede ver la celda electroquímica cableada dentro del recipiente de vidrio que permite realizar las medidas electroquímicas en atmósfera anhidra pero fuera de la caja de guantes.

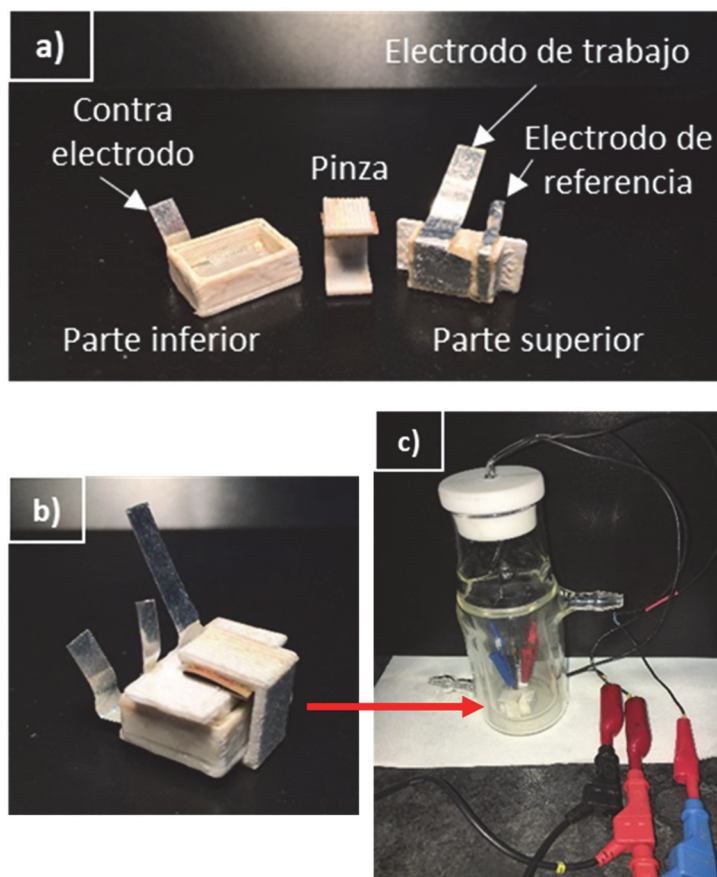


Figura 1.6. a) Partes de la celda electroquímica desmontada; b) celda montada preparada para medir; y c) recipiente para medir electroquímica fuera de la caja de guantes manteniendo la atmósfera anhidra.

Como electrodo de pseudoreferencia se utiliza el mismo aluminio que el de los electrodos de trabajo y el contraelectrodo. La voltametría cíclica (CV) se lleva a cabo durante 100 ciclos entre -1,5 y 1,5 V vs Al/Al^{3+} y velocidad de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Pasados los 20 ciclos la densidad de corriente se estabiliza y en ocasiones se repiten las medidas de voltametría pasados varios meses, con el fin de comprobar la estabilidad electroquímica de los geles.

La conductividad se calcula mediante espectroscopia de impedancias, a través del circuito equivalente obtenido a partir del diagrama de Nyquist. Estas medidas se llevan a cabo con una amplitud de 20 mV desde 10^6 hasta 10^3 Hz de frecuencia. Se utilizan las mismas celdas electroquímicas impresas en el laboratorio desconectando el cable del electrodo de referencia.

Las muestras para medir electroquímica se preparan dentro de la caja de guantes. La parte inferior de la celda electroquímica se llena con el electrolito, se cierra con la parte superior y se fija con la pinza para mantener el espesor constante, como se puede ver en la **figura 1.6 b)**. Después, se conectan los cables de la tapa del recipiente aislante de vidrio a la celda y se cierra. Gracias a la junta tórica y la resina epoxi que rellena el paso de los cables es un sellado completamente estanco. A continuación, con Parafilm® se cubre la tapa y el vidrio para asegurar la estanqueidad del montaje. Todo ello se saca de la caja de guantes y se conecta al potencióstato como se puede ver en la **figura 1.6 c)**. Cuando las medidas terminan, dentro de una campana, se abre la tapa y se desconecta la celda. Para terminar la celda se abre y los restos de electrolito se limpian con agua desionizada.

Los métodos aquí descritos se han utilizado de manera rutinaria a lo largo de la tesis, de modo que en los capítulos siguientes se hará referencia a ellos. Si alguno fuera modificado se indicará qué modificación ha sido necesaria y por qué ha sido necesaria en la parte experimental del capítulo que proceda.

Referencias bibliográficas.

1. Mejía, A.; García, N.; Guzmán, J.; Tiemblo, P. Thermoplastic and solid-like electrolytes with liquid-like ionic conductivity based on poly (ethylene oxide) nanocomposites. *Solid State Ion.* **2014**, *261*, 74–80.
2. Mejía, A.; García, N.; Guzmán, J.; Tiemblo, P. Extrusion Processed Polymer Electrolytes based on Poly(ethylene oxide) and Modified Sepiolite Nanofibers: Effect of Composition and Filler Nature on Rheology and Conductivity. *Electrochim. Acta.* **2014**, *137*, 526–534.
3. Mejía, A.; Benito, E.; Guzmán, J.; Garrido, L.; García, N.; Hoyos, M.; Tiemblo, P. Polymer/Ionic Liquid Thermoplastic Electrolytes for Energy Storage Processed by Solvent Free Procedures. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2114–2121.
4. González, F.; Gregorio, V.; Rubio, A.; Garrido, L.; García, N.; Tiemblo, P. Ionic Liquid-Based Thermoplastic Solid Electrolytes Processed by Solvent-Free Procedures. *Polymers.* **2018**, *10*, 124.
5. Mejía, A.; Devaraj, S.; Guzmán, J.; Lopez del Amo, J.M.; García, N.; Rojo, T.; Arman, M.; Tiemblo, P. Scalable plasticized polymer electrolytes reinforced with surface-modified sepiolite fillers – A feasibility study in lithium metal polymer batteries. *J. Power Sources.* **2016**, *306*, 772–778.
6. González, F.; Tiemblo, P.; García, N.; Garcia-Calvo, O.; Fedeli, E.; Kvasha, A.; Urdampilleta, I. High Performance Polymer/Ionic Liquid Thermoplastic Solid Electrolyte Prepared by Solvent Free Processing for Solid State Lithium Metal Batteries. *Membranes.* **2018**, *8*, 55.
7. Li, G.; Li, Z.; Zhang, P.; Zhang, H.; Wu, Y. Research on a gel polymer electrolyte for Li-Ion batteries. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, 2553-2563.
8. Ebagninin, K. W.; Benchabane, A.; Bekkour, K. Rheological characterization of poly(ethylene oxide) solutions of different molecular weights. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *336*, 360-367.
9. Mejía, A.; García, N.; Guzmán, J.; Tiemblo, P. Surface modification of sepiolite nanofibers with PEG-based compounds to prepare polymer electrolytes. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *95*, 265–274.

10. Mejía Pérez, A. Nanocompuestos de poli (óxido de etileno) y sepiolita modificada como base de electrolitos sólidos poliméricos (Tesis doctoral). **2013**. ICTP-CSIC, Madrid.
11. Chen, Z.; McDonald, S.; FitzGerald, P.; Warr, G. G.; Atkin, R. Small angle neutron scattering study of the conformation of poly(ethylene oxide) dissolved in deep eutectic solvents. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, 506, 486-492.
12. Jiao, H.; Wang, C.; Tu, J.; Tian, D.; Jiao, S. A rechargeable Al-Ion Battery: Al/molten AlCl_3 -urea/graphite. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 2331-2334.
13. Raghavan, S. R.; Cipriano, B. H. Gel Formation: Phase Diagrams Using Tabletop Rheology and Calorimetry, in: R.G. Weiss, P. Terech (Eds.) *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*. **2006**, Springer Netherlands, Dordrecht, 241-252.
14. Sun, X. -G.; Fang, Y.; Jiang, X.; Yoshii, K.; Tsuda, T.; Dai, S. Polymer gel electrolytes for application in aluminum deposition and rechargeable aluminum ion batteries. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 292-295.

Capítulo 2

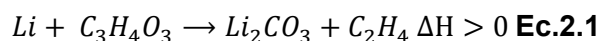
Metodología en 2 pasos para
electrolitos sensibles a la
humedad y el oxígeno atmosférico

Capítulo 2

1. Introducción.

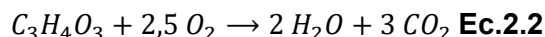
Uno de los electrolitos, para baterías de litio, que proporciona de los mejores equilibrios entre actividad electroquímica, coste y toxicidad es la disolución de la sal hexafluorofosfato de litio en un disolvente orgánico como el carbonato de etileno¹. Sin embargo, no es una mezcla suficientemente segura^{2,3}. Cuando la temperatura de la batería aumenta por encima de los 69 °C hay muchas probabilidades de que se pongan en marcha una serie de procesos en cadena de consecuencias fatales para el dispositivo:

1. Descomposición de la SEI. La capa protectora del ánodo se descompone y el electrolito entra en contacto con el litio metal a través de un proceso exotérmico descrito en la **ecuación 2.1**. En la reacción que tiene lugar se libera etileno un gas inflamable⁴:

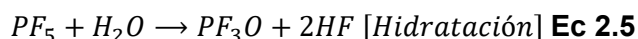
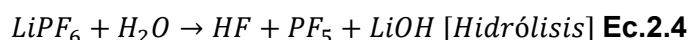


2. Oxidación del disolvente. Cuando la temperatura, gracias a la exotermia del proceso anterior, aumenta hasta los 130 °C, son muchas las probabilidades de que se oxide el disolvente⁵ a través del proceso descrito en la **ecuación 2.2**. Una temperatura tan alta puede, además de fundir el separador, dañar el

encapsulamiento o descomponer algunos cátodos basados en óxidos⁶, lo que incrementa la concentración de oxígeno en el interior de la batería⁷:



- Descomposición e hidrólisis de la sal de litio. A 200 °C la sal de litio $LiPF_6$ se descompone generando LiF y PF_5 ⁸ a través de la reacción descrita en la **ecuación 2.3**. Esta última especie es un ácido de Lewis que disminuye el pH del electrolito, y puede atacar muchos de los componentes de la batería. Además, en presencia de agua (generado en el proceso de la **ecuación 2.2**) la sal $LiPF_6$ se puede hidrolizar⁹ para generar HF (**ecuación 2.4**), un gas muy corrosivo, que también se genera por hidratación de PF_5 ¹⁰ (**ecuación 2.5**):



Para evitar estos riesgos de seguridad de las baterías se ha estudiado la posible sustitución de los disolventes orgánicos por líquidos iónicos, y la sal de litio por otra de mayor estabilidad como bis(trifluorometano sulfonil) imida de litio, $LiTFSI$ ¹¹. Además la obtención de electrolitos poliméricos, a partir de la mezcla de un electrolito líquido más estable y un polímero, contribuye a ralentizar la cinética de absorción de agua, mitiga el crecimiento dendrítico, y podría reducir la posibilidad de cortocircuito en caso de impacto.

A parte del método de extrusión, nombrado como *Método en 1 paso* en el capítulo 1, existen unos métodos comúnmente utilizados para preparar los electrolitos poliméricos. Uno de ellos es el *casting* de membranas a partir de un disolvente (acetonitrilo para PEO o dimetil formamida para PVdF por ejemplo)^{12,13}. Este método consiste de manera general en la disolución del polímero y el electrolito líquido en el disolvente seleccionado, verter la disolución en un molde y tras la evaporación del disolvente se obtiene una membrana polimérica con el líquido embebido entre la red

de cadenas enmarañadas. El electrolito líquido impide la cristalización del polímero utilizado, lo que evita una gran reducción en la conductividad.

Otra manera de obtener electrolitos poliméricos es la copolimerización del líquido electroactivo, que actúa como fase conductora, y un polímero, que es la fase que confiere propiedades mecánicas. Este es un proceso más complejo que el *casting* en general al intervenir pasos de síntesis y purificación de productos¹⁴.

Existe otra metodología que proporciona buenos resultados y es la que podemos denominar de hinchamiento^{15,16,17}. Se aprovechan las propiedades de las membranas porosas de los polímeros para absorber líquidos y generar una separación de fases relativa de zonas ricas en líquido y zonas más pobres dentro de una misma membrana. Las zonas ricas en líquido controlan las propiedades electroquímicas, mientras las zonas que son más ricas en polímero (o más pobres en líquido) controlan el crecimiento dendrítico y la estabilidad dimensional del electrolito sólido. Esta separación heterogénea disminuye la pérdida de propiedades electroquímicas consecuencia del aumento de viscosidad del medio al añadir el polímero. Ese último método es especialmente interesante al no emplear disolventes adicionales, así como también es un método fácilmente adaptable al trabajo en una caja de guantes con atmósfera anhidra.

Por lo tanto, antes de abordar la obtención de electrolitos sólidos de aluminio, se va a desarrollar un método capaz de ser adaptado al interior de una caja de guantes, basándonos en los métodos para obtención de geles poliméricos descritos en la bibliografía. Para la prueba de concepto se selecciona como electrolito la mezcla formada por el líquido iónico bis (trifluorometano sulfonil) imida de 1-etil-3-metil imidazolio (EMITFSI), y la sal de litio LiTFSI. Por otro lado la baja presión de vapor del líquido iónico limita la inflamabilidad, y por otro lado la sal de alta resistencia térmica evita la formación de especies radicalarias por descomposición de la misma que

aceleren un proceso de ignición¹⁸. Es posible trabajar con este electrolito en campana, sin especiales precauciones en cuanto a la presencia de humedad u oxígeno, no así con DES basados en AlCl_3 .

El método de hinchamiento combinado con el método de extrusión desarrollado en trabajos anteriores en el grupo de investigación HEMPOL para electrolitos de litio (ver capítulo 1) ha permitido el desarrollo del *Método en 2 pasos* cuyo procedimiento está descrito en el capítulo 1. Este *Método en 2 pasos* permite controlar una separación de fases sólido/líquido a nivel micrométrico para obtener materiales sólidos con coeficientes de difusión iónica y conductividades elevados¹⁹⁻²¹. Por todo ello, en este capítulo se detalla la optimización de un método sencillo, sostenible y flexible que pueda ser adaptado para trabajar con aluminio en atmósfera anhidra en el interior de una caja de guantes, y a su vez que permita forzar una separación de fases RTIL/PEO (líquido/sólido) sin perder propiedades mecánicas.

2. Parte experimental.

2.1. Materiales.

Tanto los materiales utilizados como la descripción del método se encuentran detallados en el capítulo 1.

2.2. Caracterización.

Los espectros de infrarrojo se registraron en un ATR-FT-IR PerkinElmer Spectrum Two (PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, EE.UU.), con resolución de 4 cm^{-1} y 4 barridos.

La microscopía óptica se ha realizado con un microscopio Zeta-20 de Zeta Instruments (KLA Corporation, California, EE.UU.), con aumento de 50x y un tamaño de campo de $265 \times 199\text{ }\mu\text{m}$.

Las medidas de calorimetría diferencial de barrido se llevaron a cabo en un equipo TA Instruments Q100 (TA Instruments, Delaware, EE.UU.), mediante dos ciclos de enfriamiento-calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde 120 a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de nuevo hasta $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de un tercer ciclo con el mismo rango de temperatura, pero a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Los experimentos de fluencia se llevan a cabo colocando una membrana de 20 mm de diámetro y $500\text{ }\mu\text{m}$ de espesor entre dos electrodos con recubrimiento de oro. Después, se coloca un peso de 500 g encima del montaje tipo sándwich y todo ello encima de una placa calefactora para regular la temperatura (70 y $90\text{ }^{\circ}\text{C}$), observando el comportamiento del electrolito entre los electrodos durante 20 minutos en cada temperatura.

La conductividad (σ) se midió mediante espectroscopia de impedancias con un equipo Novocontrol GmbH Concept 40 Broadband Dielectric Spectrometer (Novocontrol Technologies, Montabaur, Alemania) en un rango de temperaturas de -50 a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, y un rango de frecuencia entre $0,1$ y 10^7 Hz . Membranas de 2 cm de diámetro y de $\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ de espesor se colocan entre dos electrodos planos, los mismos que los utilizados para los experimentos de fluencia. Se realiza un barrido de frecuencias cada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ en el rango de temperatura indicado. Después la misma medida se hace en un ciclo de enfriamiento de 90 a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ cada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. La conductividad iónica se calcula utilizando los métodos convencionales de circuito equivalente a partir del diagrama de Nyquist y el ángulo de fase representado frente a la frecuencia.

3. Resultados.

A partir de los *Métodos en 1 paso* y *en 2 pasos*, descritos en el capítulo 1 se han preparado las muestras recogidas en la **tabla 2.1**. La nomenclatura utilizada para las muestras es EMITFSI-Xy, que se corresponde con el líquido iónico en el que están basados los electrolitos sólidos (que es para todos el mismo, EMITFSI); X hace referencia al procedimiento por el que se ha obtenido dicha muestra: el número 1 hace

referencia al *Método en 1 paso*, y 2 hace referencia al *Método en 2 pasos*; “y” puede tomar el valor de a o b, e indican las muestras consideradas electrolitos de control, preparados ambos con el *Método en 2 pasos* solo a modo comparativo para comprender la influencia que tiene cada uno de los componentes en el electrolito final. En la **tabla 2.1**, junto al procedimiento, está detallada la composición de cada una de las muestras: cantidad de líquido iónico, sal de litio, polímero y sepiolita modificada.

Tabla 2.1. Nomenclatura y composición de las membranas poliméricas.

Muestra	Procedimiento	[EMITFSI] (mol·m ⁻³)	[LiTFSI] (mol·m ⁻³)	[PEO] (mol·m ⁻³)	TPGS-S (wt %)
EMITFSI-1	1 paso	1433	760	14160	5
EMITFSI-2	2 pasos	1433	760	14160	5
EMITFSI-2a	2 pasos	1433	760	14160	0
EMITFSI-2b	2 pasos	1936	0	13774	0

Con el índice a, la muestra se prepara en las mismas condiciones que EMITFSI-2 pero sin usar sepiolita. Esta muestra nos permite comprobar la influencia que tiene la TPGS-S en la estabilidad dimensional de las películas. Con el índice b se prepara la muestra en las mismas condiciones que EMITFSI-2 pero sin sepiolita ni la sal LiTFSI. No se trata pues de un electrolito de Li como tal debido a la ausencia de la sal de litio pero permite analizar: cómo se comporta esta mezcla en ausencia de ningún entrecruzante físico, cómo de eficaz es la separación heterogénea de dominios ricos y pobres en líquido iónico y cómo influye en el mantenimiento de la estabilidad dimensional de las membranas. Cabe mencionar que el catión Li⁺ por sí mismo es capaz de entrecruzar las cadenas de PEO²².

3.1. Separación de fase y composición.

Para comprobar si existen diferencias superficiales entre zonas con distinta composición se han registrado imágenes con ayuda de un microscopio óptico. Las

imágenes se han tomado en las zonas donde posteriormente se registraron los espectros de infrarrojo. En la **figura 2.1** se puede ver la imagen del electrolito EMITFSI-2 en la que se han señalado con círculos las zonas donde se tomaron las imágenes con el microscopio, junto a las microfotografías.

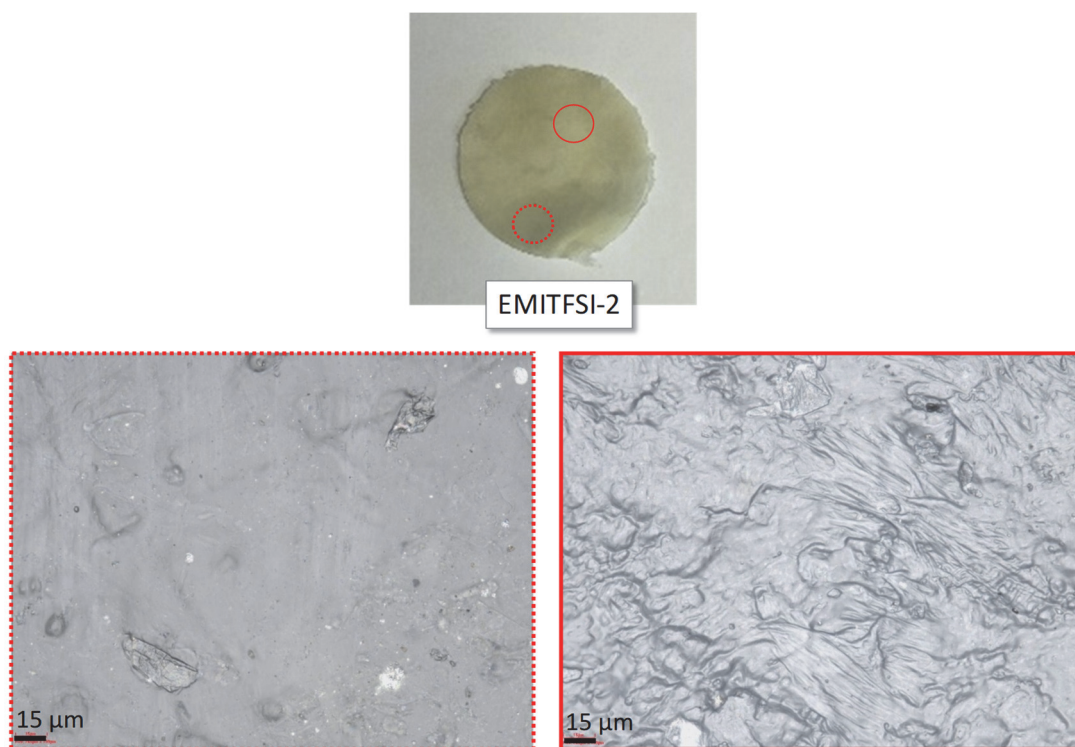


Figura 2.1. Imagen del electrolito EMITFSI-2 junto con las imágenes de microscopía óptica. El círculo discontinuo señala la zona con mayor concentración de líquido. El círculo sólido señala la zona con mayor concentración de polímero. El aumento y el tamaño de campo en ambas imágenes es 50x y 265 x 199 μm , respectivamente.

El círculo discontinuo (circulo inferior, correspondiente con la imagen izquierda de la **figura 2.1**) señala el lugar con mayor concentración de líquido donde se ha realizado la imagen. En este caso se aprecia una superficie lisa, homogénea, entre la que destacan pequeños núcleos que pueden ser identificados como partículas o dominios cristalinos de polímero que quedaron ocluidos entre la fase líquida. El círculo continuo (correspondiente con la imagen derecha de la **figura 2.1**) señala una zona con una mayor presencia de polímero y como corresponde esta zona está más estructurada. Esta separación de fases microscópica, lejos de ser perjudicial, podría ser incluso

beneficiosa para favorecer la difusión iónica y en el fondo a las propiedades de conductividad de los electrolitos sólidos.

Para comprobar la homogeneidad de las membranas, y composición de las zonas observadas al microscopio, se ha utilizado espectroscopia de infrarrojo (FT-IR). Los filmes se troquelan en muestras de 20 mm de diámetro para después hacer varias medidas en distintos puntos de la superficie y comparar la composición a través de señales características. En la **figura 2.2** están representados los espectros de los electrolitos EMITFSI-1 y EMITFSI-2 junto con el de EMITFSI-2a, entre 1300 y 1160 cm^{-1} . Además podemos encontrar el espectro del polímero PEO puro y el espectro del electrolito líquido EMITFSI/LiTFSI. Las líneas sólida y punteada indican zonas diferentes de la superficie donde se han registrado los espectros, con mayor o menor concentración de polímero, respectivamente.

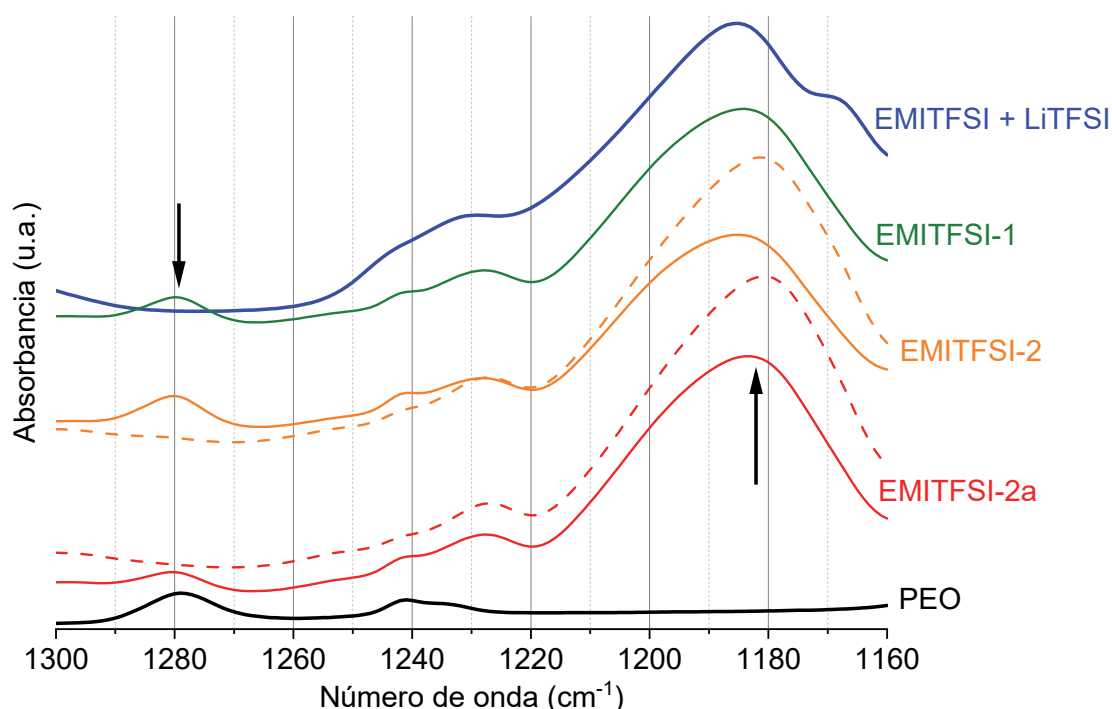


Figura 2.2. Espectros de infrarrojo entre 1300 y 1160 cm^{-1} de EMITFSI/LiTFSI (electrolito líquido), PEO y los electrolitos sólidos EMITFSI-1, EMITFSI-2 y EMITFSI-2a.

En la ampliación de los espectros entre 1300 y 1160 cm^{-1} de la **figura 2.2** podemos identificar dos señales que nos permiten evaluar la concentración tanto del polímero,

como del anión TFSI⁻ en todas las muestras. Estas señales son: 1280 cm⁻¹ asignada a un modo de vibración *twisting* asimétrico de los grupos CH₂²³ para el polímero; y para el anión, y en consecuencia para el electrolito líquido, la señal de 1180 cm⁻¹, que se ha asignado a un modo de vibración del grupo CF₃^{24,25}. Se realizan medidas de los espectros en diferentes zonas de los filmes para poder comparar la composición en cada una de ellas.

En el caso del electrolito preparado con el método de un paso, EMITFSI-1, vemos ambas señales en el espectro y no hay grandes diferencias de intensidad entre las medidas en diferentes zonas. Sin embargo, cuando se miden los electrolitos obtenidos por el *Método en 2 pasos* sí hay diferencias más significativas. Para el electrolito sólido EMITFSI-2 se pueden encontrar zonas con diferente concentración de polímero y líquido iónico, llegando en algunos puntos a ser tan baja la concentración de polímero que la intensidad de la señal en 1280 cm⁻¹ no se puede ver con la escala de la **figura 2.2** (líneas discontinuas). Lo mismo ocurre con EMITFSI-2a, donde es posible medir zonas muy ricas en líquido iónico (línea discontinua), y zonas con presencia tanto de polímero como de fase líquida (línea sólida).

Lo observado a partir de las microfotografías y los espectros de infrarrojo nos da una idea de cómo son los electrolitos sólidos que hemos obtenido. En la **figura 2.3** podemos encontrar dos representaciones esquemáticas de cómo pueden ser las estructuras dichos electrolitos.

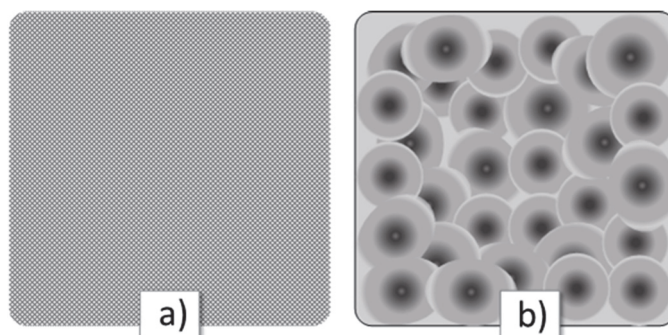


Figura 2.3. Representaciones de las morfologías a nivel microscópico de a) membrana densa y homogénea, y b) membrana densa con separación de fases.

El electrolito sólido obtenido mediante el *Método en 1 paso*, EMITFSI-1, presenta una estructura homogénea que se asemeja al esquema de la **figura 2.3 a)**. Sin embargo con el *Método en 2 pasos* se induce una separación de fases muy grande, como hemos podido demostrar, y por lo tanto la estructura de la **figura 2.3 b)** es la que más se asemeja a la que tiene el electrolito sólido EMITFSI-2.

Para comprobar que son membranas sólidas y qué componente es el que realmente les confiere el carácter sólido, si el refuerzo mineral o la matriz polimérica, se van a realizar experimentos estáticos de autofluencia bajo carga y temperatura. También se va a comparar la conductividad mediante espectroscopia de impedancia cuando se pasa de una morfología homogénea como la del electrolito sólido EMITFSI-1, a una morfología con separación de fase como la del electrolito EMITFSI-2.

3.2. Propiedades térmicas.

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) tratamos de dilucidar el estado del polímero en los distintos electrolitos, ya que los únicos componentes que permiten que el electrolito no fluya son, por un lado los dominios ricos en PEO, y por otro las fibras de sepiolita modificada. En la **figura 2.4** se pueden ver las calorimetrías durante el ciclo de calentamiento (**figura 2.4 a)**), y durante el ciclo de enfriamiento (**figura 2.4 b)**) de todos los electrolitos junto con PEO puro y la granza de PEO reforzada, producto de partida del paso de hinchamiento del *Método en 2 pasos*.

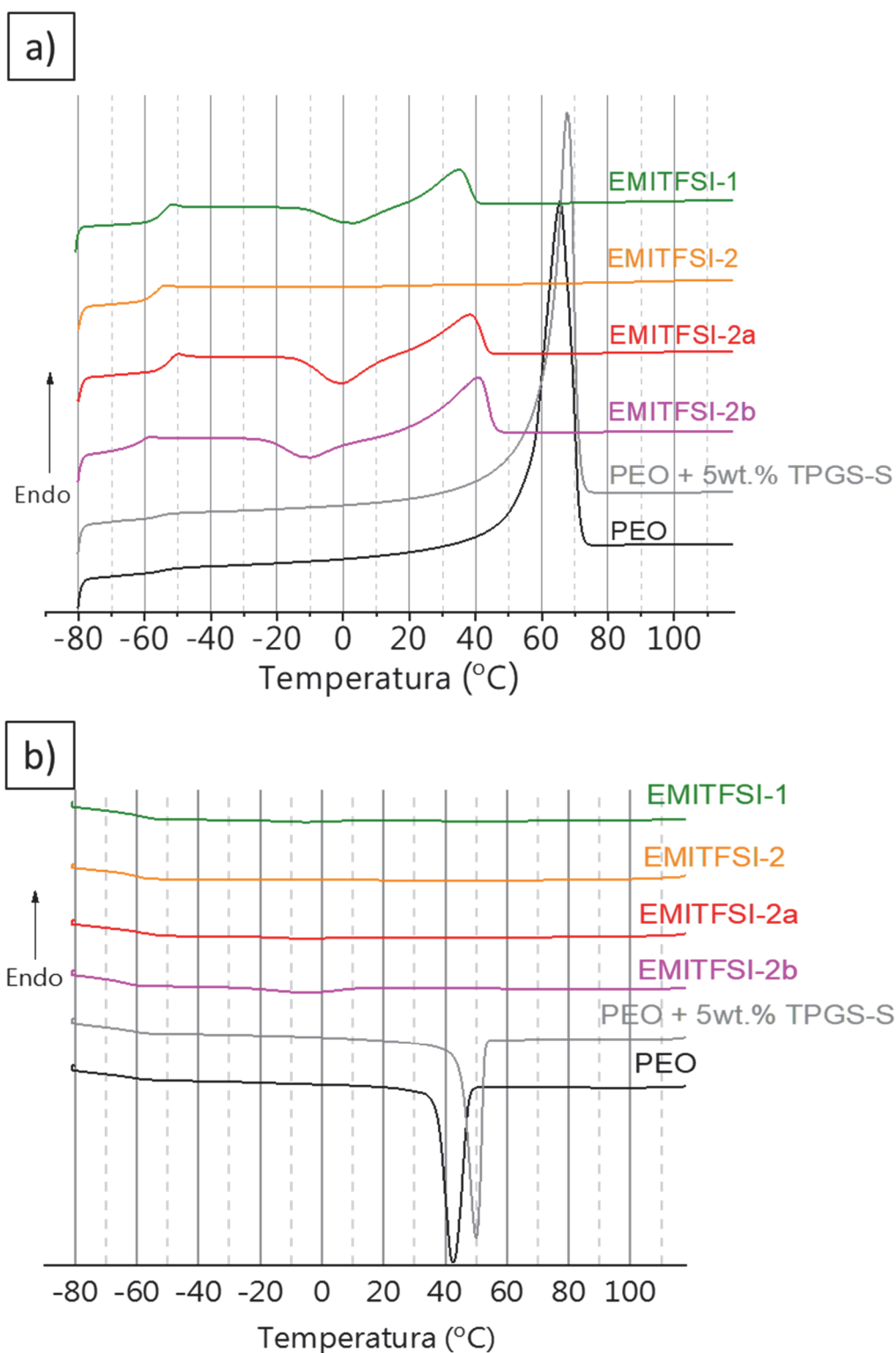


Figura 2.4. Calorimetrías de los electrolitos obtenidos por el *Método en 1 paso* y el *Método en 2 pasos*, PEO puro y PEO reforzado con sepiolita: a) ciclo de calentamiento, b) ciclo de enfriamiento.

Si analizamos las calorimetrías del polímero PEO durante el ciclo de calentamiento (línea negra de la **figura 2.4 a**) vemos una endoterma de fusión alrededor de 65 °C, y

se intuye un cambio de pendiente hacia $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondiente a la transición vítrea (T_g) del polímero. No hay grandes cambios en la temperatura de fusión del polímero reforzado con sepiolita (línea gris de la **figura 2.4 a**). En cuanto a la cristalinidad del polímero es similar, no hay gran pérdida de cristalinidad al añadir el refuerzo mineral de sepiolita modificada. Sin embargo sí que se puede apreciar un ligero aumento de la temperatura de cristalización causado por el efecto nucleante de la sepiolita.

Cuando se analizan las curvas calorimétricas de los electrolitos obtenidos mediante el *Método en 2 pasos* sí que aparecen diferencias más evidentes. En los electrolitos de control que se prepararon sin sepiolita, EMITFSI-2a y EMITFSI-2b (líneas verde y rosa de la **figura 2.4 a**), se ven perfiles muy similares al del electrolito preparado con el método en un paso EMITFSI-1 (línea roja de la **figura 2.4 a**). La temperatura de fusión baja más de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ comparada con el polímero puro (38 y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente), así como la cristalinidad.

Como se puede ver en las curvas calorimétricas, EMITFSI-2, el electrolito obtenido mediante el *Método en 2 pasos*, es amorfo (línea naranja de la **figura 2.4 a**). No podemos identificar ni cristalización ni fusión de dominios cristalinos en su calorimetría durante el ciclo de calentamiento. De igual modo durante el ciclo de enfriamiento se puede ver una pequeña exoterma correspondiente a la cristalización para las muestras EMITFSI-1, EMITFSI-2a, y EMITFSI-2b (líneas roja, verde y rosa) pero, no hay indicios de exoterma de cristalización para el caso del electrolito EMITFSI-2 (**figura 2.4 b**).

A modo de resumen en la **tabla 2.2** se pueden ver los valores de temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y temperatura de cristalización (T_c) del polímero en las muestras. Junto a los datos calorimétricos obtenidos por DSC se puede ver el resultado del test de fluencia a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (\checkmark el test es OK y la membrana no fluye, \times el test es NOK y la membrana fluye) y la conductividad a 25 y $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 2.2. Caracterización fisicoquímica de PEO, PEO reforzado con sepiolita y de los electrolitos EMITFSI-1 y EMITFSI-2, junto con los electrolitos de control EMITFSI-2a y EMITFSI-2b. Temperaturas de transición vítrea (T_g), fusión (T_m) y de cristalización (T_c) obtenidas por DSC. Resultado del test de fluencia a 90 °C y la conductividad iónica (σ) a 25 y 70 °C.

Muestra	DSC (10 °C·min ⁻¹)			Fluencia 90 °C	σ (10 ⁻³ S·cm ⁻¹)	
	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)		25 °C	70 °C
EMITFSI-1	-51	34	-6	✓	0.5	3.7
EMITFSI-2	-53	-	-	✓	0.6	4.4
EMITFSI-2a	-50	38	-6	×	≈0.5	3.7
EMITFSI-2b	-59	40	-6	×	-	-
PEO	-54	65	42	×	-	-
PEO+5wt%TPGS-S	-52	67	50	✓	-	-

En base a los datos calorimétricos, las cadenas de polímero pierden su capacidad de empaquetarse en dominios cristalinos en el electrolito obtenido con el *Método en 2 pasos*, mientras que en el electrolito EMITFSI-1, obtenido a partir del *Método en 1 paso*, se conserva cierta cristalinidad residual. Los electrolitos EMITFSI-2a y EMITFSI-2b, también obtenidos por el *Método en 2 pasos*, pero sin TPGS-S, tienen una cristalinidad similar a la de EMITFSI-1. Esta observación parece indicar que la sepiolita impide la cristalización del polímero en el electrolito EMITFSI-2, lo cual puede favorecer a la conductividad. Pero además de como plastificante, la TPGS-S tiene una función de refuerzo que se va a analizar en el apartado siguiente.

3.3. Comportamiento reológico.

El uso de sepiolita como refuerzo mineral de PEO es una estrategia desarrollada y publicada por el grupo de investigación con anterioridad^{26,27}. Para electrolitos similares al obtenido con el *Método en 1 paso* se ha visto que la incorporación de sepiolita modificada con TPGS (TPGS-S) propicia la formación de puntos de entrecruzamiento físico con las cadenas de PEO. Para demostrar este comportamiento de membrana

entrecruzada se llevaron a cabo experimentos de fluencia estáticos²⁶. Con ayuda de una cámara fotográfica se registran imágenes para evaluar de manera cualitativa si las membranas siguen manteniendo su forma original, o si por el contrario fluyen. En la **tabla 2.2** se recogen los resultados de fluencia (OK/NOK) a 90 °C.

Para realizar los ensayos de fluencia las muestras son calentadas desde temperatura ambiente hasta un máximo de 90 °C, pero el ensayo es estático, es decir, una vez alcanzada la temperatura deseada, se coloca el peso de 500 g sobre el sistema (electrodos y membrana), y se mantiene durante 20 minutos como mínimo. Transcurrido ese tiempo se evalúa el estado de la muestra. Si la membrana no ha fluido se repite el experimento a mayor temperatura. En la **figura 2.5** se puede ver el resultado del test de fluencia tras 20 minutos a 90 °C bajo una carga de 500 g.



Figura 2.5. Imágenes del test de fluencia a 90 °C de los electrolitos con TPGS-S, EMITFSI-1 y EMITFSI-2; y del electrolito de control análogo a EMITFSI-2 pero sin sepiolita, EMITFSI-2a.

Como se puede ver en la **tabla 2.2** solo las membranas que tienen refuerzo de sepiolita en su formulación superan el test a la temperatura de 90 °C (con independencia de la metodología utilizada para obtener dichas membranas). Con todo el polímero fundido a esa temperatura, la membrana sin refuerzo mineral pierde su estabilidad dimensional y fluye fuera de los electrodos. En la **figura 2.5** se aprecia la gran influencia que tiene el refuerzo mineral en mantener la estabilidad dimensional de las membranas cuando la temperatura supera el punto de fusión del polímero. Esta característica permitiría funcionar al electrolito con alta temperatura si fuera necesario.

3.4. Conductividad iónica.

Las curvas de conductividad en función de la temperatura para todas las muestras que incorporan la sal de litio LiTFSI (EMITFSI-1, EMITFSI-2, EMITFSI-2a) se pueden ver en la **figura 2.6**. Además, en la **tabla 2.2** están recogidos los valores de conductividad a 25 y 70 °C.

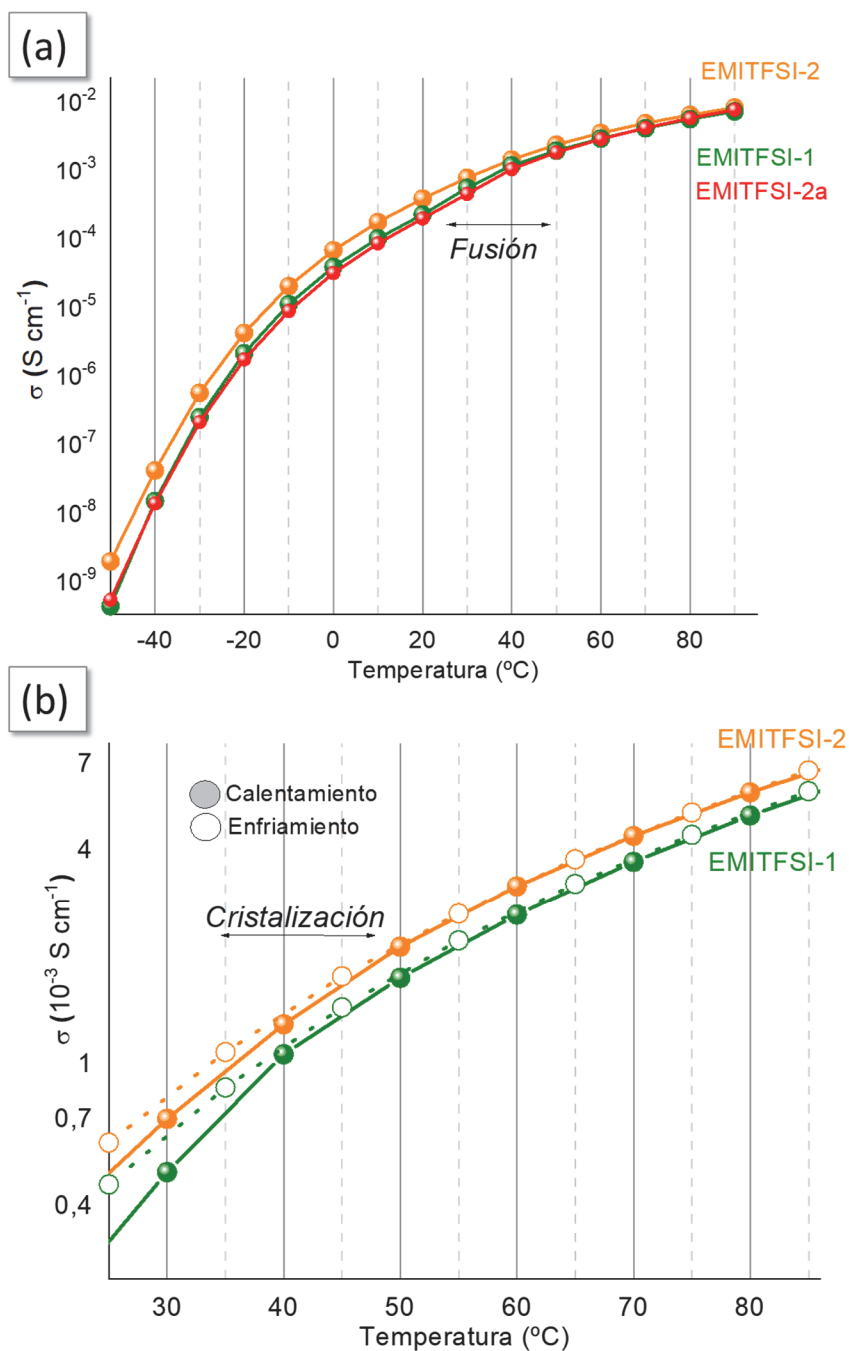


Figura 2.6. a) Conductividad desde -50 a 90 °C durante el ciclo de calentamiento para las muestras EMITFSI-1, EMITFSI-2 y EMITFSI-2a; y b) comparación de los ciclos de calentamiento y enfriamiento para los electrolitos EMITFSI-1 y EMITFSI-2.

En la **figura 2.6 a)** vemos que la conductividad del electrolito EMITFSI-2 aumenta con la temperatura de manera continua, sin observarse saltos en la σ propias de los cambios de fase o relajaciones. Este hecho está en consonancia con lo observado en las calorimetrías de la **figura 2.4**, donde se vio que el electrolito obtenido mediante el *Método en 2 pasos* no presenta cristalización ni endoterma de fusión entre -70 y 100 °C. Pero principalmente la mayor conductividad iónica de EMITFSI-2 debe estar relacionada con la morfología de fases separadas que presenta este electrolito.

La tendencia del electrolito obtenido mediante el *Método en 1 paso*, EMITFSI-1, es la misma, sin embargo hay un pequeño decrecimiento en los valores de conductividad, más significativo en el rango de temperaturas de -50 a 40 °C. Es decir, la conductividad de EMITFSI-2 es el doble que la de EMITFSI-1 entre -50 y 20 °C, mientras que por encima de 40 °C, la conductividad es un 20% superior en EMITFSI-2. Este comportamiento puede ser atribuido a la fusión de los pocos dominios cristalinos que quedan en el electrolito EMITFSI-1.

En cuanto al electrolito de control EMITFSI-2a tiene un comportamiento muy similar al del electrolito EMITFSI-1, por lo que no se muestra en la **figura 2.6 b)** para simplificar el gráfico. Además, en la **figura 2.6 b)** se puede ver la curva de valores de conductividad para los electrolitos EMITFSI-1 y EMITFSI-2 tanto durante el calentamiento como el enfriamiento (círculos rellenos y vacíos respectivamente). El comportamiento del electrolito EMITFSI-2 se corresponde con el de un electrolito sin transición de fase en el rango de temperatura de 30 a 80 °C. Las curvas de enfriamiento y calentamiento son muy similares, algo que no ocurre con los electrolitos EMITFSI-1 ni EMITFSI-2a. En la **figura 2.6 b)** se aprecia como los valores de conductividad durante el enfriamiento (círculos vacíos) son mayores que durante el calentamiento (círculos llenos). Este hecho se hace más evidente cuando la temperatura se acerca a la temperatura de cristalización del material.

Como refleja la **tabla 2.2**, para los electrolitos EMITFSI-1, EMITFSI-2 y EMITFSI-2a los valores de conductividad a 25 °C son aproximadamente $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, mientras que la conductividad ronda los $4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ a 70 °C teniendo en cuenta además que se comportan como membranas sólidas incluso a 90 °C. Unos resultados en el orden de magnitud de los electrolitos líquidos.

4. Resumen y conclusiones.

En este trabajo se ha desarrollado un método simple, escalable y adaptable para obtener electrolitos sólidos de litio. El método permite generar una separación de fases entre la matriz polimérica y la fase líquida electroactiva. Además está pensado para ser adaptable a otros electrolitos líquidos sensibles a la humedad ambiental, como los *Deep Eutectic Solvents* (DES) de composición AlCl_3 :amida.

Para conseguir estos electrolitos de litio se ha separado en dos pasos independientes la mezcla de los componentes. En el primero se consigue una matriz de PEO reforzada con una arcilla mediante extrusión, y en el segundo paso se hincha ese mismo polímero reforzado para conseguir una membrana con separación de fase inducida. Este último paso se puede llevar a cabo dentro de una caja de guantes, para evitar la exposición a la humedad de electrolitos líquidos sensibles a la humedad como los DES cloroaluminados.

Se han comparado las propiedades de los electrolitos preparados con el *Método en 2 pasos* con las de los electrolitos de litio preparados por extrusión previamente en el grupo de investigación (denominado *Método en 1 paso*). Además se han preparado electrolitos de control con el *Método en 2 pasos* variando la composición respecto de los electrolitos propiamente dichos para poder dilucidar la influencia de los componentes en cada una de las propiedades medidas. Las conclusiones a las que se ha llegado son las siguientes:

- ✓ Es posible obtener electrolitos sólidos de litio con separación de fases inducida mediante el *Método en 2 pasos*.
- ✓ Los espectros de infrarrojo en diferentes zonas de las membranas muestran grandes separaciones de fase, ya que es posible encontrar zonas de composición muy rica en fase líquida y otras regiones más ricas en polímero. Lejos de ser un inconveniente, se ha visto que incluso puede llegar a ser ventajoso en el desempeño de los electrolitos.
- ✓ Los experimentos de fluencia estática bajo un peso de 500 g revelan que se pueden obtener electrolitos con carácter sólido incluso a 90 °C, temperatura muy superior a la temperatura de fusión del polímero (65 °C).
- ✓ Los electrolitos de control sin refuerzo mineral no mantienen la estabilidad dimensional, lo que permite destacar la importancia del refuerzo de sepiolita al 5 wt% para mantener la estructura de la membrana, sobre todo cuando el polímero se encuentra totalmente fundido ($T > 65\text{ °C}$).
- ✓ La TPGS-S tiene una doble función: actúa como plastificante, que permite incrementar la cantidad de polímero amorfo en las membranas (beneficioso para la conductividad); y actúa como refuerzo para que las membranas mantengan la estabilidad dimensional por encima de la temperatura de fusión del polímero.
- ✓ A partir de calorimetría diferencial de barrido se aprecia que los electrolitos obtenidos mediante el *Método en 2 pasos* son completamente amorfos entre -80 y 120 °C, una propiedad que favorece la conductividad iónica.
- ✓ Para una misma composición los electrolitos obtenidos mediante el *Método en 2 pasos* tienen más conductividad que el electrolito obtenido por el *Método en 1 paso*. Esto es debido en parte a la diferencia en el grado de cristalinidad de los electrolitos sólidos obtenidos mediante uno y otro procedimiento, y principalmente por la separación de fase.

Referencias bibliográficas.

1. Wang, Q.; Jian, L.; Yu, Y.; Sun, J. Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect. *Nano Energy*. **2019**, *55*, 93-114.
2. Gnanaraj, J. S.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gottlieb, H. E.; Sprecher, M.; Schmidt, M.; Geissler, W.; Aurbach, D. A Detailed Investigation of the Thermal Reaction of LiPF₆ Solution in Organic Carbonates Using ARC and DSC. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1533–A1537.
3. Zinigrad, E.; Larush-Asraf, L.; Gnanaraj, J. S.; Gottlieb, H. E.; Sprecher, M.; Aurbach, D. Calorimetric studies of the thermal stability of electrolyte solutions based on alkyl carbonates and the effect of the contact with lithium. *J. Power Sour.* **2005**, *146*, 176-179.
4. Wang, Q.; Ping, P.; Zhao, X.; Chu, G.; Sun, J.; Chen, C. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *J. Power Sources*. **2012**, *208*, 210–224.
5. Kawamura, T.; Kimura, A.; Egashira, M.; Okada, S.; Yamaki, J. -I. Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells. *J. Power Sources*. **2002**, *104*, 260–264.
6. MacNeil, D. D.; Dahn, J. R. The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes: I. Li_{0.5}CoO₂. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1205–A1210.
7. Spotnitz, R.; Franklin, J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. *J. Power Sources*. **2003**, *113*, 81-100.
8. Kawamura, T.; Okada, S.; Yamaki, J. -I. Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells. *J. Power Sources*. **2006**, *156*, 547–554.
9. Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303-4418.
10. Sloop, S. E.; Pugh, J. K.; Wang, S.; Kerr, J.; Kinoshita, K. Chemical Reactivity of PF₅ and LiPF₆ in Ethylene Carbonate/Dimethyl Carbonate Solutions. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A42–A44.

11. Lux, S. F.; Terborg, L.; Hachmöller, O.; Placke, T.; Meyer, H. -W.; Passerini, S.; Winter, M.; Nowak, S. LiTFSI Stability in Water and its Possible Use in Aqueous Lithium-Ion Batteries: pH Dependency, Electrochemical Window and Temperature Stability. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A1694-A1700.
12. Sung, H. -Y.; Wang, Y. -Y.; Wan, C. -C. Preparation and Characterization of Poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate)-Based Gel Electrolytes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1207-1211.
13. Wang, Y. -F.; Sun, M.; Liu, W. -L.; Ren, M. -M.; Kong, F. -G.; Wang, S. -J.; Wang, X. -Q.; Peng, D.; Sun, J. -L. Thermoplastic polyurethane/poly (methyl methacrylate)/Titania gel electrolyte film with high voltage and coulombic efficiency for lithium-ion battery. *Ionics*. **2019**, *25*, 2695-3704.
14. Porcarelli, L.; Shaplov, A. S.; Salsamendi, M.; Nair, J. R.; Vygodskii, Y. S.; Mecerreyes, D.; Gerbaldi, C. Single-Ion Block Copoly(ionic liquid)s as Electrolytes for All-Solid State Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2016**, *8*, 10350-10359.
15. Zhang, W.; Tu, Z.; Quian, J.; Choudhury, S.; Archer, L. A. Design Principles of Functional Polymer Separators for High-Energy, Metal-Based Batteries. *Small*. **2018**, *14*, 1703001.
16. John, B.; Cheruvally, G. Polymeric materials for lithium-ion cells. *Polym. Adv. Technol.* **2017**, *28*, 1528-1538.
17. Porcarelli, L.; Gerbaldi, C.; Bella, F.; Nair, J. R. Super Soft All-Ethylene Oxide Polymer Electrolyte for Safe All-Solid Lithium Batteries. *Nat. Sci. Rep.* **2016**, *6*, 19892.
18. Dahbi, M.; Ghamouss, F.; Tran-Van, F.; Lemordant, D.; Anouti, M. Comparative study of EC/DMC LiTFSI and LiPF₆ electrolytes for electrochemical storage. *J. Power Sources*. **2011**, *196*, 9743–9750.
19. Duan, Y.; Halley, J.W.; Curtiss, L.; Redfern, P. Mechanisms of lithium transport in amorphous polyethylene oxide. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 054702.
20. Pablos, J.L.; García, N.; Garrido, L.; Guzmán, J.; Catalina, F.; Corrales, T.; Tiemblo, P. Highly efficient mixed Li⁺ transport in ion gel polycationic electrolytes. *J. Membr. Sci.* **2018**, *545*, 133–139.

21. Pablos, J.L.; García, N.; Garrido, L.; Guzmán, J.; Catalina, F.; Corrales, T.; Tiemblo, P. Polycationic scaffolds for Li-ion anion exchange transport in ion gel polyelectrolytes. *J. Mater. Chem. A*. **2018**, *6*, 11215–11225.
22. Gorecki, W.; Jeannin, M.; Belorizky, E.; Roux, C.; Armand, M. Physical properties of solid polymer electrolyte PEO(LiTFSI) complexes. *J. Phys.: Condens. Matter*. **1995**, *7*, 6823-6832.
23. Yoshihara, T.; Tadokoro, H.; Murahashi, S. Normal Vibrations of the Polymer Molecules of Helical Conformation. IV. Polyethylene Oxide and Polyethylene-d₄ Oxide. *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2902-2911.
24. Rey, I.; Lassègues, J. C.; Grondin, J.; Servant, L. Infrared and Raman study of the PEO-LiTFSI polymer electrolyte. *Electrochimica Acta*. **1998**, *43*, 1505-1510.
25. Herstedt, M.; Smirnov, M.; Johansson, P.; Chami, M.; Grondig, J.; Servant, L.; Lassègues, J. C. Spectroscopic characterization of the conformational states of the bis (trifluoro methane sulfonyl) imide anion *TFSI*⁻. *J. Raman Spectroscop.* **2005**, *36*, 762-770.
26. Mejía, A.; García, N.; Guzmán, J.; Tiemblo, P. Thermoplastic and solid-like electrolytes with liquid-like ionic conductivity based on poly (ethylene oxide) nanocomposites. *Solid State Ion*. **2014**, *261*, 74–80.
27. Mejía, A.; García, N.; Guzmán, J.; Tiemblo, P. Extrusion Processed Polymer Electrolytes based on Poly (ethylene oxide) and Modified Sepiolite Nanofibers: Effect of Composition and Filler Nature on Rheology and Conductivity. *Electrochim. Acta*. **2014**, *137*, 526–534.

Capítulo 3

Polímeros para el diseño de electrolitos de aluminio tipo gel

Capítulo 3

1. Introducción.

A pesar de que se conocen las ventajas de las baterías basadas en la química del aluminio, hace falta todavía mucho trabajo para alcanzar el *know-how* de las tecnologías de almacenamiento de energía a las que pretende sustituir¹. Uno de los hitos que potenció el desarrollo de las baterías de aluminio fue, como se puede ver en la Introducción General, el desarrollo de los electrolitos cloroaluminados del tipo líquido iónico. Sin embargo los electrolitos en estado sólido o gel basados en esta química están todavía en vías de desarrollo². Tanto es así que existen muy pocos electrolitos poliméricos tipo gel (PGE, de *Polymer Gel Electrolyte*) basados en la química del aluminio reportados hasta la fecha. Una de las primeras referencias de estos PGE fue publicado en 2016³, y se obtiene a partir de la polimerización de acrilamida complejada con AlCl_3 y 80 wt% del líquido iónico $\text{AlCl}_3\text{:EMImCl}$ de composición molar 1,5:1, con valores de conductividad iónica de $1,66 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

Un año más tarde, en 2017, hay una publicación de un PGE basado en el polímero PEO, con la sal de aluminio AlCl_3 , y un 70 % del líquido iónico EMImFSI y SiO_2 ⁴. Tiene una elevada conductividad iónica de $9,6 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, y una ventana electroquímica

de 3 V, pero no se observa deposición reversible de aluminio durante las voltametrías. Este hecho se debe posiblemente a la desaparición o bloqueo de las especies Al_2Cl_7^- por interacción ácido-base con la cadena oxigenada del polímero, por analogía con la pérdida de actividad electroquímica de la especie Al_2Cl_7^- observada en disolventes orgánicos tradicionales².

Como se ha explicado en los capítulos anteriores, la estrategia de emplear polímeros con pesos moleculares ultra altos ($M_w > 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) puede contrarrestar esa pérdida de propiedades electroquímicas. Recordemos que el uso de este tipo de polímeros, con cadenas excepcionalmente largas, disminuye la cantidad necesaria del mismo para evitar la autofluencia del electrolito, aunque nos limite el número de polímeros que puedan ser empleados, ya que no todos se pueden encontrar en el rango de los pesos moleculares ultra altos (UHMW, *ultra high molecular weight*).

Antes de ver el efecto que tiene la adición de polímeros de peso molecular ultra alto para gelificar electrolitos de aluminio, se ha hecho una selección de polímeros, aparte de por su peso molecular, por la composición de la cadena. Se buscan matrices poliméricas comerciales, que tengan cierto carácter base de Lewis para favorecer la interacción con las especies AlCl_3 y Al_2Cl_7^- , con marcado carácter ácido de Lewis presentes en los electrolitos de aluminio. A modo comparativo, todos los polímeros analizados en este capítulo tienen un peso molecular alrededor de $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Además se han buscado polímeros con diferente estado de agregación a 70 °C, la temperatura de mezclado. Con todo ello se pretende comprender que factores son los más influyentes a la hora de obtener los PGE de aluminio.

El objetivo de este capítulo es, por lo tanto, la búsqueda de matrices poliméricas que tengan buenas propiedades de mezcla con electrolitos líquidos de aluminio, y nos permitan obtener geles, cuyas propiedades viscoelásticas puedan ser mejoradas utilizando pesos moleculares ultra altos. Después, los que mejor resultado de mezcla

proporcionen, serán utilizados con peso molecular ultra alto para preparar geles, que serán caracterizados estructural y electroquímicamente en el capítulo 4.

2. Parte experimental.

2.1. Materiales.

Los siguientes polímeros suministrados por Sigma-Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania), si no se indica lo contrario:

- Poli (óxido de etileno) (**PEO**) ($10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (vinil pirrolidona) (**PVP**) ($0,4 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (vinil formal) (**PVF**) ($0,7 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli estireno-*block*-poli (etileno-*ran*-butileno)-*block*-poli estireno (**SEBS**) ($1,2 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (acetato de vinilideno) (**PVAc**) ($5,0 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (metacrilato de metilo) (**PMMA**) ($1,2 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (metacrilato de butilo-co-metacrilato de metilo) (**P(BM-co-MMA)**) ($1,5 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Poli (siloxano de dimetilo) (**PDMS**) ($1,4 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Gelest, Morrisville, EE.UU.).
- Poli ϵ -caprolactona (**PCL**) ($0,8 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Perstorp, Warrington, Reino Unido).
- Poli (etileno-co-acetato de vinilo) con 18% de acetato de vinilo (**EVA**) (peso molecular desconocido).
- Poliuretanos termoplásticos: uno con estructura basada en un poliéter en la cadena flexible (**TPU_{PE}**), y otro con la cadena flexible basada en un poliéster (**TPU_{PCL}**) (Lubrizol, Wickliffe, Ohio, EE.UU.) (peso molecular desconocido).
- El electrolito líquido de composición AlCl_3 :urea (1,5:1) Uralumina 150 (U150) (Scionix Ltd., Londres, Reino Unido).

Todos los polímeros, siempre que ha sido posible, se han elegido con un peso molecular comparable, próximo a $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, para tener longitudes de cadena similares. Además todos los polímeros han sido utilizado en forma de polvo (siempre

que sean sólidos a temperatura ambiente), por lo que si el tamaño de partícula era más cercano a la granza se han triturado durante 15 segundos con ayuda de un molinillo IKA A10 (IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Alemania). Todos los materiales fueron utilizados sin purificación adicional, y en la **figura 3.1** se puede ver la unidad repetitiva de todos los polímeros analizados en este capítulo.

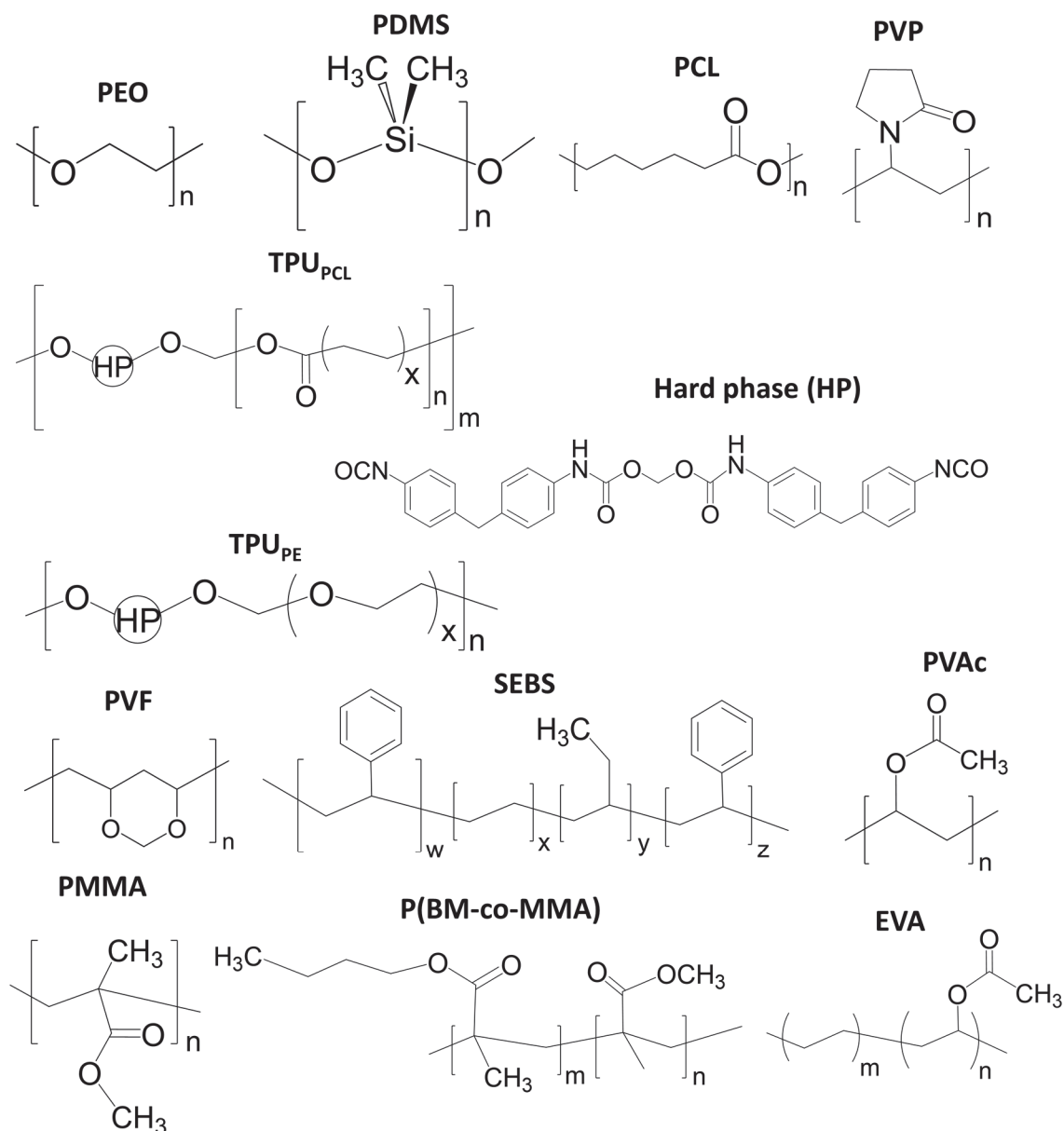


Figura 3.1. Estructura química de la unidad repetitiva de cada una de las matrices poliméricas estudiadas en este capítulo.

2.2. Preparación del electrolito.

Para preparar los PGEs se utiliza el método estándar o estándar modificado descritos en el capítulo 1. La fracción en peso de polímero utilizada es del 5 wt% si no se indica lo contrario.

3. Resultados.

En la **tabla 3.1** están descritos todos los electrolitos preparados en este capítulo. Junto al polímero utilizado se puede ver el peso molecular del polímero, el tamaño de partícula, su temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m), y por último el resultado de solubilidad entre el polímero y el electrolito líquido.

Tabla 3.1. Peso molecular, tamaño de partícula, T_g y T_m , y solubilidad observada en una mezcla al 5 wt% de cada polímero en el electrolito U150. En verde los polímeros solubles, en amarillo los polímeros que se hinchan, y en rojo los polímeros insolubles.

Polímero	Mw ($10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Tamaño de partícula (25 °C) (μm)	T_g (°C)	T_m (°C)	Solubilidad
PEO	100	273 ± 26	-54	65	✓
PCL	80	870 ± 101	-60	57	✓
PDMS	139	Líquido	-125	-40	✓
TPU _{PCL}	¿?	729 ± 64	30	244	~
TPU _{PE}	¿?	824 ± 58	-48	171	~
PVP	40	337 ± 41	163	n.a.	~
PVF	70	362 ± 50	86	n.a.	~
SEBS	118	1045 ± 123	28	n.a.	×
PVAc	500	215 ± 18	40	n.a.	×
EVA	¿?	441 ± 52	65	89	×
PMMA	120	588 ± 57	98	n.a.	×
P(BM-co-MMA)	150	213 ± 13	47	n.a.	×

La apariencia de los electrolitos que se disuelven en U150, en color verde en la columna de solubilidad de la **tabla 3.1**, está descrita con detenimiento en el capítulo 4. El comportamiento de los electrolitos que tienen una interacción débil o que se hinchan en presencia de U150 (color naranja) se puede ver escaneando los códigos QR de la **figura 3.2**, (cuadros naranjas). Junto a estos electrolitos se han añadido los códigos para ver el comportamiento de electrolitos que no se mezclan, representado por las mezclas de SEBS y PVAc junto con U150 al 5 wt%. Escaneando los códigos QR con un dispositivo móvil o siguiendo el hipervínculo haciendo click sobre los códigos QR permite ver vídeos de las mezclas polímero-U150 en los que no se forma un PGE.

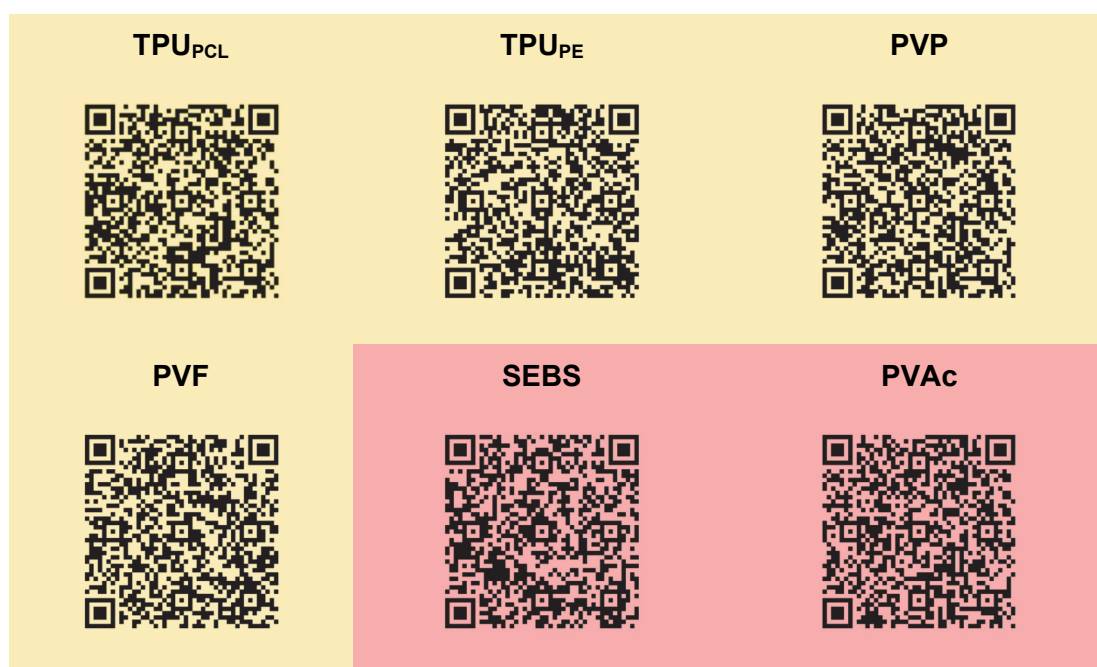


Figura 3.2. Vídeos del comportamiento reológico de los electrolitos que presentan una interacción débil con fondo anaranjado. Comportamiento de las mezclas con separación de fase, representado por los polímeros SEBS y PVAc, con fondo rojo.

3.1. Ensayos de solubilidad de los polímeros en U150.

3.1.1. Polímeros solubles en U150.

Poli (óxido de etileno). El primer polímero estudiado que presenta interacciones muy fuertes y buena capacidad de solubilización es PEO. Se trata de un polímero semicristalino, que funde a 65 °C, y que se encuentra en una amplia gama de pesos

moleculares en el rango de los pesos moleculares ultra altos (UHMW). Para solubilizarlo es necesario subir la temperatura de mezclado por encima de su temperatura de fusión, tal y como se describió en el capítulo 1. Al disolverse da lugar a un gel blando con un visible aumento de la viscosidad respecto del electrolito líquido original. En el siguiente capítulo se describen en detalle los geles preparados con PEO en distintas proporciones y empleando distintos pesos moleculares.

Poli(ϵ -caprolactona). Otro polímero soluble en U150 es el poliéster PCL. Este polímero es semicristalino a temperatura ambiente, con punto de fusión próximo a 60 °C. Al igual que PEO, no es un polímero soluble a temperatura ambiente en U150, sino que es necesario calentar la mezcla a temperaturas próximas a las de fusión del polímero para favorecer la disolución. Las mezclas de U150 y PCL al 5 wt% no muestran incrementos de viscosidad, a diferencia de lo que ocurre con las mezclas preparadas con PEO, y se comportan como líquidos. Uno de los factores causantes de esta falta de propiedades mecánicas es que el peso molecular de PCL es inferior a $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y no ha sido encontrado en grado UHMW.

En comparación con PEO, los grupos funcionales de PCL capaces de interactuar con U150 están mucho más espaciados a lo largo de la cadena (**figura 3.1**). En el PEO, tenemos un grupo éter cada dos átomos de carbono, mientras que los grupos éster de PCL se encuentran a cinco átomos de carbono de distancia. Por ello, debido al menor tamaño de sus cadenas y la menor concentración de grupos de interacción en las mismas, la única estrategia posible para formar geles con este polímero es aumentar la proporción de polímero en la mezcla, como se detalla en el capítulo 4.

Poli (dimetil siloxano). El PDMS es el único polímero de la **tabla 3.1** que no es sólido a temperatura ambiente. Este polímero tiene buenas propiedades de mezclado y permite obtener geles con una concentración de 5 wt%, igual que en el caso de PEO. En este caso, los puntos de interacción con las especies ácidas del DES están muy próximos

entre sí, y también es posible encontrar PDMS en grado UHMW de manera comercial como ocurre con PEO. Electrolitos preparados con PDMS de diferentes pesos moleculares se analizan en detalle en el capítulo 4.

3.1.2. Polímeros insolubles en U150.

SEBS. La unidad repetitiva de este polímero consiste en un esqueleto de carbono e hidrógeno. SEBS fue seleccionado como contraejemplo, ya que no presenta grupos con carácter básico, para confirmar que efectivamente las interacciones ácido-base son una variable de máxima importancia para la obtención de los geles. Aunque los anillos bencénicos son estructuras ricas en electrones π , no se observa ningún tipo de interacción. El polímero de carácter gomoso mantiene su color blanco en la superficie del electrolito líquido U150, de color rojo oscuro o marrón. Es decir, este polímero es uno de los que peor interacciona, y no somos capaces de observar un mínimo hinchamiento de sus cadenas. Esto nos lleva a confirmar que, efectivamente, necesitamos tener polímeros que puedan interaccionar con el electrolito líquido.

Polimetacrilatos, poliacetatos y poliacetales. Entre los polímeros de la **tabla 3.1** hay algunos que tienen los heteroátomos o grupos funcionales como grupos laterales, no en la cadena principal. Todos los polímeros con esta estructura son insolubles en U150.

El PMMA tiene una T_g superior a la temperatura de mezclado de 70 °C por lo que sus cadenas no tienen movilidad suficiente para llegar a obtener un gel. Para ver si se trata de un efecto de la temperatura o de las características estructurales del polímero, se intenta disolver un copolímero de metacrilato de metilo y metacrilato de butilo P(BM-co-MMA) de composición 50-50 molar, con T_g de 47 °C. La composición del copolímero se calculó a través de la ley de Fox por comparación de las temperaturas de transición vítrea del copolímero (47 °C) y de los polímeros puros (PMMA 98 °C, y PBM 21 °C). A pesar de ser un copolímero amorfo, con T_g inferior a la temperatura de

mezclado, y con grupos éster laterales, resulta también insoluble en el DES U150. Por lo que confirmamos que las interacciones a través de cadenas laterales están más impedidas que a través de la cadena principal.

Se ha probado PVF, PVAc y EVA con el fin de comparar polímeros oxigenados con diferentes estructuras y grupos funcionales. Ninguno de los polímeros es totalmente soluble en U150: EVA y PVAc son insolubles, y PVF se hincha ligeramente. PVAc es, como el copolímero P(BM-co-MMA), amorfo con T_g por debajo de 70 °C y grupos éster en la cadena lateral. PVF es un polímero con grupos acetal en la cadena principal, amorfo con T_g superior a la temperatura de mezcla (86 °C) aunque bastante próxima. Esto nos lleva a pensar que el factor limitante, en este caso, sea una T_g elevada, y puede ser un buen candidato para preparar geles con electrolitos líquidos que tengan una estabilidad térmica superior a la de U150.

Polímeros nitrogenados: poli(vinil pirrolidona) y poliuretanos termoplásticos basados en ésteres o éteres. También se ha intentado preparar geles con polímeros que tengan nitrógeno como heteroátomo rico en electrones: PVP o TPUs con estructura basada en éter (TPU_{PE}) y éster (TPU_{PCL}). En este caso, los tres polímeros muestran interacciones débiles, se aprecia el hinchamiento del polímero en U150 aunque no se disuelven. Las temperaturas de fusión de los TPU son próximas a 200 °C, y la temperatura de transición vítrea de PVP es superior a 150 °C, por lo que intentar inducir la movilidad de las cadenas no parece una opción viable para obtener geles con viscosidad elevada, teniendo en cuenta que U150 empieza a descomponerse en 120 °C.

Los TPUs, con independencia de su naturaleza, son copolímeros que constan de un bloque rígido constituido por un isocianato aromático, y un bloque flexible basado en éter o éster (caprolactona), en este caso. Este bloque flexible les confiere la capacidad de interacción débil, o de hinchamiento parcial, pero el bloque rígido no

permite la movilidad catenaria imprescindible para la gelificación. Solo unas temperaturas extremadamente altas inducirían, al menos en teoría, la obtención de los geles, algo que no es una aproximación posible con este tipo de electrolitos líquidos.

En resumen, de entre los polímeros insolubles hay cuatro que parecen interactuar con U150, hinchándose ligeramente, que son PVF, PVP y TPUs basados en poliéster (TPU_{PCL}) y poliéter (TPU_{PE}). Por lo que se refiere a la estructura química, los TPU contienen bloques de polímeros solubles en U150 (PCL o polietilenglicol); y el poliacetal y PVP contienen un grupo químico en la cadena principal con capacidad para interactuar con U150 (como PCL, PDMS o PEO). Sin embargo todos ellos tienen temperaturas de transición vítrea o fusión por encima de la temperatura de mezclado (70 °C). Esto es un indicio de que las interacciones son importantes, pero son insuficientes para obtener geles con viscosidad alta. Es necesario además que las cadenas de polímero tengan buena movilidad que permita la mezcla del polímero con el electrolito líquido.

3.2. Efecto del tamaño de partícula.

En este apartado se valora el tamaño de partícula como posible variable influyente en la solubilidad de los electrolitos. En la **tabla 3.1** se recogen los tamaños de partícula que se obtienen mediante microscopia óptica con ayuda de un perfilómetro óptico Zeta-20 de Zeta Instruments (KLA Co., Milpitas, California, EE.UU.).

En la **figura 3.3** se puede comparar de forma gráfica el tamaño de partícula de los diferentes polímeros. El color verde indica los polímeros de la **tabla 3.1** que se disuelven de manera efectiva en U150, en naranja los polímeros que se hinchan o con interacciones débiles, y en rojo los polímeros que no interactúan, a partir de los cuales se obtienen sistemas con separación de fases.

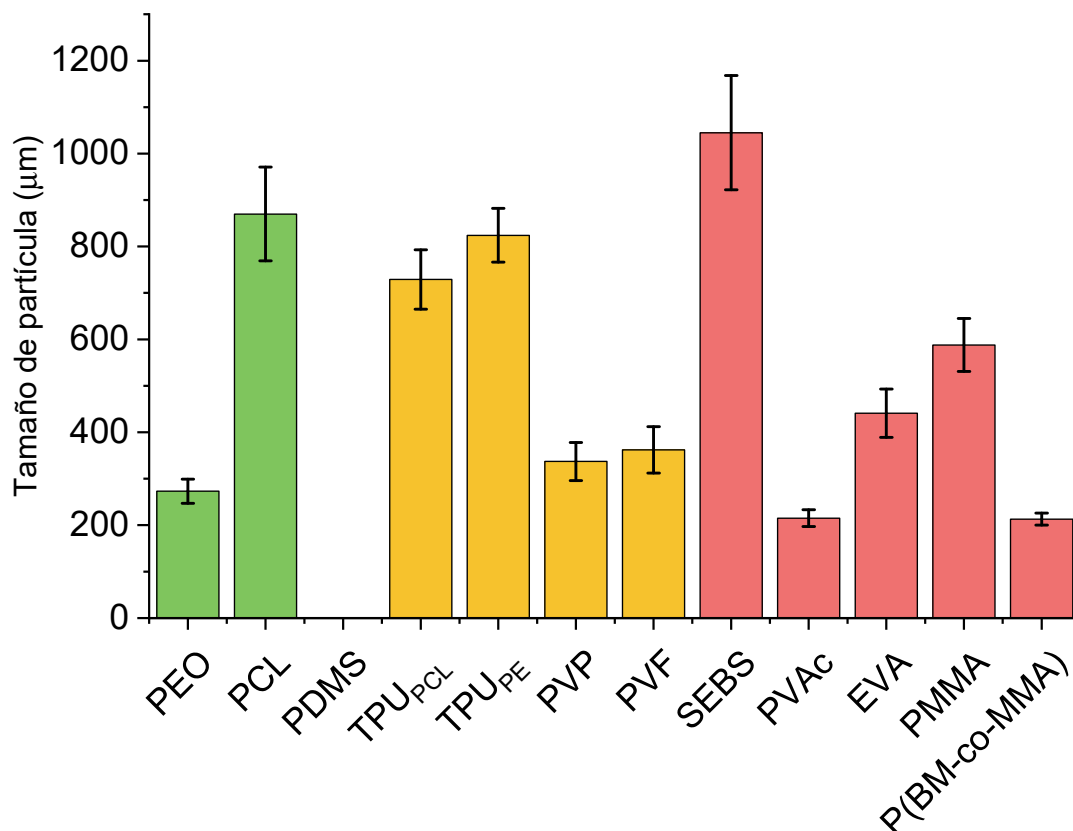


Figura 3.3. Comparación del tamaño de partícula de los diferentes polímeros. En verde los polímeros que se disuelven e interaccionan con U150, en naranja los polímeros que interaccionan de manera débil o se hinchan con U150, y en rojo los polímeros que ni se disuelven ni interaccionan.

Lo que cabría esperar es que, si el tamaño de partícula fuera una variable muy influyente, los polímeros que mejor se disuelven tendrían los tamaños de partícula más pequeños, en comparación con los polímeros que no se mezclan. Sin embargo no se observa este comportamiento. De los tres polímeros que se disuelven e interaccionan, dos de ellos son granulares a temperatura ambiente, (PEO y PCL), mientras que PDMS no se encuentra en forma de polvo o granza. El tamaño de partícula de estos polímeros es muy diferente, siendo el de las partículas de PCL mayor que muchos de los polímeros que no se disuelven.

Además, si analizamos detenidamente los tamaños de partícula de los polímeros que no se mezclan, dentro de la categoría de color rojo se encuentran tanto las partículas más grandes de todos los polímeros como las más pequeñas. Con esto

podemos concluir que el tamaño de partícula no influye en la formación de los geles, al menos mientras sea $\leq 1000 \mu\text{m}$.

3.3. Estado de agregación del polímero a la temperatura de mezclado.

En la **figura 3.4** se pueden ver las propiedades térmicas de los polímeros: temperatura de transición vítrea T_g , y temperatura de fusión T_m . De nuevo los colores verde, naranja y rojo indican si son polímeros solubles, de interacción débil o completamente insolubles en U150, respectivamente. La línea punteada de color rojo indica la temperatura límite de 70°C a la que se preparan los geles.

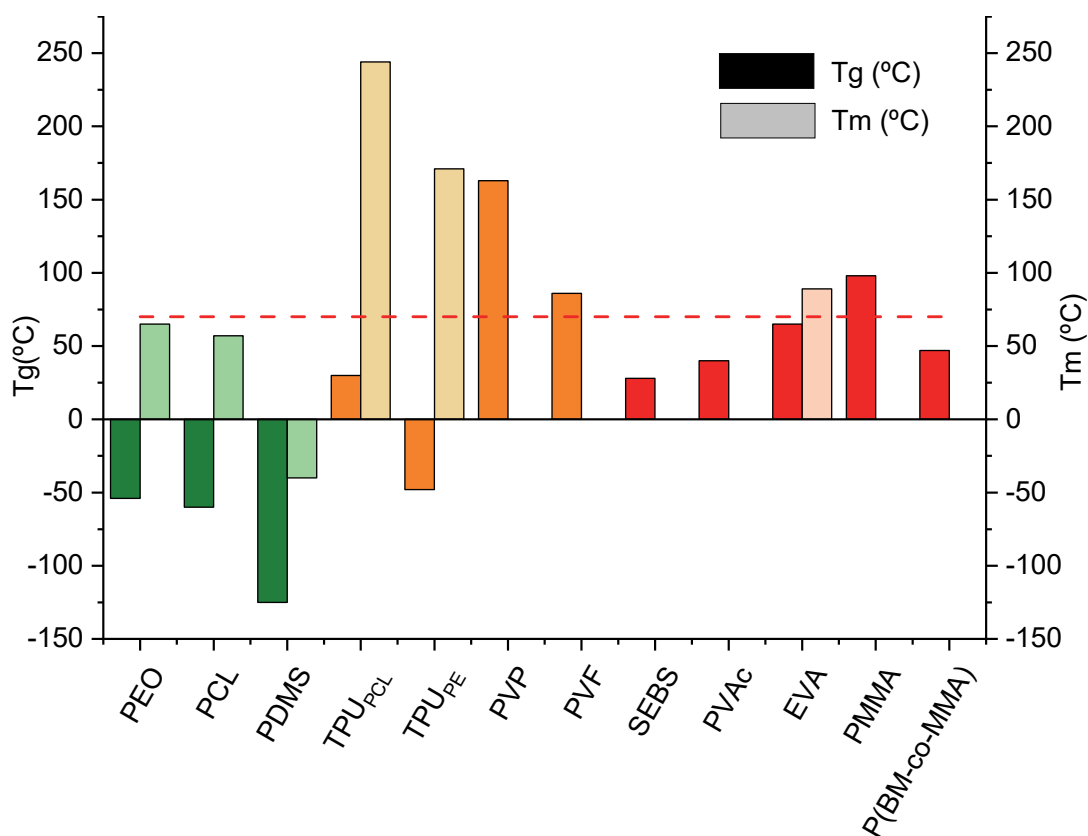


Figura 3.4. Propiedades térmicas de los polímeros: temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m). Las columnas de color oscuro indican el valor de T_g , y las columnas de color claro la T_m para cada polímero. La línea punteada de color rojo indica la temperatura límite de 70°C a la que se preparan los PGEs.

A la vista de los resultados, para la disolución del polímero es muy importante el estado de agregación que tiene a la temperatura de mezclado. En el diagrama de

barras de la **figura 3.4** se pueden ver que los tres polímeros que se disuelven (columnas de color verde) tienen todas las temperaturas, T_g y T_m , por debajo de la temperatura de mezclado. Es decir, a 70 °C esos tres polímeros son líquidos.

En el caso de los polímeros que se hinchan o que interaccionan de manera débil (columnas naranjas) todos tienen T_g (en el caso de los amorfos) y T_m (en el caso de los semicristalinos) por encima de la temperatura de mezclado de 70 °C. Ello nos lleva a conjeturar que en estos casos la falta de solubilidad debe estar relacionada con la falta de movilidad de las cadenas, necesaria para una distribución efectiva de las mismas en el seno del electrolito líquido. En el caso de utilizar otro electrolito líquido de aluminio que permitiera mezclar a temperaturas superiores a la T_g y T_m de algunos de estos polímeros, es posible que pudieran obtenerse geles. Esto es especialmente verosímil en los que tienen T_g baja como PVF.

Observando el comportamiento de los polímeros que no se mezclan (columnas de color rojo) en la **figura 3.4**, se puede decir que, si bien es necesario un estado de agregación fundido o fluido para los polímeros a la temperatura de mezclado y grupos funcionales que permitan la interacción entre el polímero y el electrolito líquido, existen otros factores que determinan la solubilidad de los polímeros en uralumina. El hecho de que PVAc y P(BM-co-MMA) sean insolubles, apunta a la importancia de los impedimentos estéricos causados por los grupos laterales o la geometría de sus orbitales, ya que ambos polímeros tienen grupos funcionales oxigenados y están en estado de agregación líquido por debajo de 70 °C. Sin embargo, los grupos funcionales en estos polímeros se encuentran en las cadenas laterales, lo que claramente impide su disolución en U150.

Por lo tanto podemos concluir que solo tres de los polímeros analizados pueden ser utilizados como formadores de geles debido a su solubilidad en U150: PEO, PCL, y PDMS. Esto no quiere decir que el resto de polímeros no tenga utilidad, ya que

podrían tenerse en cuenta para procesos de *casting*, donde se disuelvan polímero y electrolito líquido en un disolvente, y que tras dejarlo evaporar permita obtener una membrana que pueda ser utilizada como electrolito sólido. Aunque su aplicación más inmediata podría ser como aglutinantes del material catódico para evitar la pérdida de capacidad por disolución del mismo en el electrolito.

4. Resumen y conclusiones.

Se ha investigado la solubilidad de varios polímeros en U150. Los polímeros han sido cuidadosamente seleccionados con características muy concretas, que nos permitan racionalizar qué variables permiten la gelificación y favorecen las interacciones con U150. Estas variables son: tamaño de partícula, temperatura de transición vítrea y/o fusión (T_g y T_m) por debajo o próximas a la temperatura de mezclado (70 °C), y presentar grupos funcionales con heteroátomos ricos en electrones no enlazantes (con carácter de base de Lewis), localizados en la cadena principal.

Se han seleccionado 12 polímeros como posibles formadores de geles con U150. Las conclusiones a las que se ha podido llegar con este estudio son las siguientes:

- ✓ De todos los polímeros comerciales investigados solo PEO, PCL y PDMS son solubles en U150. Los tres son líquidos a la temperatura de mezclado. Los tres tienen oxígeno con pares electrónicos no enlazantes en la cadena principal, con posibilidad de formar enlaces dativos con U150. Además de los oxígenos, PDMS tiene silicio en la cadena principal, que podría actuar como aceptor de pares electrónicos no enlazantes de los átomos de cloro presentes en las especies cloroaluminadas de U150. La naturaleza de las interacciones se estudia en capítulos posteriores.
- ✓ El tamaño de partícula, siempre que esté por debajo de 1 mm no es una variable muy influyente a la hora de que se formen interacciones entre U150 y el polímero.
- ✓ Solo se forman interacciones efectivas cuando los heteroátomos dadores de electrones se encuentran en la cadena principal, como demuestra el hecho de

que no sea posible obtener geles a partir de PVAc, PMMA, EVA o el copolímero P(BM-co-MMA).

- ✓ Los polímeros PVF, PVP o TPUs, forman un grupo intermedio de polímeros que se hinchan o interaccionan de manera débil con U150. Todos contienen grupos con pares de electrones no enlazantes como oxígeno o nitrógeno, pero sus T_g o T_m son superiores a 70 °C. Esto demuestra que la formación de los geles no es un simple proceso de solvatación, sino que hay otro tipo de interacciones físicas que hacen que se obtenga el carácter viscoelástico de un gel.

Referencias bibliográficas.

1. Leisegang, T.; Meutzner, F.; Zschornak, M.; Münchgesang, W.; Schmid, R.; Nestler, T.; Eremin, R. A.; Kabanov, A. A.; Blatov, V. A.; Meyer, D. C. The Aluminum-Ion Battery: A Sustainable and Seminal Concept?. *Front. Chem.* **2019**, 7, 268.
2. Liu, Y.; Sun, Z.; Tan, K.; Denis, D. K.; Sun, J.; Liang, L.; Hou, L.; Yuan, C. Recent progress in flexible non-lithium based rechargeable batteries. *J. Mater. Chem. A.* **2019**, 7, 4353.
3. Sun, X.-G.; Fang, Y.; Jiang, X.; Yoshii, K.; Tsuda, T.; Dai, S. Polymer gel electrolytes for application in aluminium deposition and rechargeable aluminium ion batteries. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 292-295.
4. Song, S.; Kotobuki, M.; Zheng, F.; Li, Q.; Xu, C.; Wang, Y.; Li, W. D. Z.; Hu, N.; Lu, L. Al conductive hybrid solid polymer electrolyte. *Solid State Ionics.* **2017**, 300, 165-168.

Capítulo 4

Geles de PEO, PDMS y PCL para electrolitos de aluminio

Capítulo 4

1. Introducción.

Como se detalla en el capítulo 3, se han identificado tres polímeros con los que se puede obtener PGEs a partir de disolventes eutécticos profundos de formulación AlCl_3 :urea. Estos polímeros son PEO, PDMS y PCL.

Tanto en la Introducción General como en el capítulo 2 se describe la habilidad del polímero PEO para la obtención de geles electrolíticos, y cómo ha sido utilizado tradicionalmente como matriz de electrolitos poliméricos. Además, en el capítulo 2 se explica la experiencia del grupo de investigación HEMPOL en la utilización de PEO de ultra alto peso molecular como matriz, una estrategia que permite llegar a un equilibrio entre las propiedades reológicas de un electrolito y la pérdida de propiedades electroquímicas.

El PDMS pertenece a una familia de polímeros cuya estructura está formada por cadenas inorgánicas de silicio y oxígeno ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$), que pueden tener además cadenas laterales orgánicas enlazadas al átomo de silicio. Su fórmula molecular puede resumirse como $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$ donde R es el grupo orgánico, y son denominados

polisiloxanos¹. Entre sus principales propiedades, podemos destacar algunas que los convierten en materiales interesantes para la obtención de PGEs:

- Temperatura de transición vítrea baja ($T_g = -123\text{ }^{\circ}\text{C}$), lo que se traduce en una mayor flexibilidad de las cadenas (con una barrera energética de rotación de enlace de solo $0,8\text{ kJ mol}^{-1}$), beneficioso para mejorar la conductividad iónica².
- Es un material seguro: no es inflamable, es estable química y térmicamente gracias a la estabilidad de los enlaces Si-O, tiene baja toxicidad y es respetuoso con el medioambiente³.
- Se pueden obtener con estructuras muy diversas (tipo peine, doble peine, cíclico, red entrecruzada), y puede por lo tanto adaptarse a los requerimientos del electrolito⁴.
- Es un polímero hidrófobo, por lo que puede proteger a los electrolitos de aluminio de interacciones con la humedad¹.
- Tiene capacidad antioxidante, lo que le permite trabajar con electrodos de elevada densidad energética⁵.

Por todo ello, ya en los años 80 del siglo pasado se demostró la utilidad del polímero PDMS en este campo de aplicación⁶. Es posible obtener por casting electrolitos tipo membrana basados en siloxanos, LiPF_6 y acetonitrilo, con conductividad iónica de $1,2 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y ventanas electroquímicas de 5 V ⁷, unos valores que los avalan como materiales muy prometedores desde el punto de vista práctico. El PDMS, un tipo concreto de polisiloxano, que es comercializado en el rango de los pesos moleculares altos, es soluble en uralumina, como se vio en el capítulo 3, y un material muy interesante para obtener electrolitos sólidos de aluminio, que serán estudiados en profundidad en este capítulo y el siguiente.

Por otro lado, en este capítulo está descrita la especial homogeneidad que tienen las mezclas de poli ϵ -caprolactona (PCL) y U150. Este es un polímero biocompatible, que suele destacar tanto por sus excelentes propiedades mecánicas, como por su baja conductividad iónica, que se ve reducida debido a la alta cristalinidad del polímero por

debajo de 60 °C⁸. No hay publicados muchos electrolitos sólidos basados en PCL homopolímero y sales de litio⁸⁻¹⁰. No solo hay pocos intentos de preparar electrolitos sólidos basados en PCL, sino que los que hay publicados tienen problemas tras varios ciclos de carga que se achacan a una mala interfase polímero-litio, como ocurre con la celda Li|PCL:LiTFSI (23wt% de sal)|LiFePO₄^{8,11}.

Por el contrario, según se puede ver en el capítulo 3, parece existir una mayor afinidad entre PCL y uralumina (o sus especies de aluminio más bien) que con litio. Además, en todas las publicaciones de litio se utiliza PCL de peso molecular moderado, que no supera los 40.000 g·mol⁻¹. Es interesante por lo tanto utilizar PCL de mayor peso molecular para ver si en este caso la estrategia de aumentar mucho el peso molecular del polímero es también beneficiosa, aunque no ha sido posible encontrar PCL de peso molecular ultra alto.

En este capítulo se analiza en profundidad las propiedades mecánicas de los geles obtenidos con PEO, PDMS, y PCL y sus propiedades electroquímicas, para poder identificar que polímeros permiten en la práctica obtener lo que podrían llegar a ser los electrolitos del futuro.

2. Parte experimental.

2.1. Materiales.

Todos los materiales fueron utilizados sin purificación adicional. Para preparar los electrolitos se ha utilizado:

- Poli (óxido de etileno) (**PEO**) de distintos pesos moleculares: Mw = 9×10⁵, 50×10⁵ y 80×10⁵ g mol⁻¹ (Sigma-Aldrich, San Luis, Misuri, EE.UU.).
- Poli (dimetil siloxano) (**PDMS**) de Mw= 1,4 y 4,2 x 10⁵ g·mol⁻¹ (Gelest, Morrisville, EE.UU.).

- Poli ϵ -caprolactona (**PCL**) de $M_w = 0,8 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Perstorp, Warrington, Reino Unido).
- Los electrolitos líquidos AlCl_3 :urea de composición 1,50:1 (uralumina 150, o U150) y 1,35:1 (uralumina 135, o U135) (Scionix Ltd., Londres, Reino Unido).

2.2. Preparación de los geles.

Para preparar los geles se utiliza el método estándar (geles de PEO y PCL) y el método estándar modificado (geles de PDMS), ambos descritos en el capítulo 1.

También se ha preparado un gel de PEO y uralumina mediante dilución a partir de un electrolito más concentrado. El procedimiento en este caso consiste en la preparación de 5 g de un electrolito de composición 5 wt% (PEO50-5/U150) mediante el procedimiento estándar descrito en el capítulo 1. Una semana después, se ponen 2,5 g de este electrolito en un vaso de precipitados y sobre ellos se añaden 2,5 g de uralumina. Esa mezcla se coloca sobre una placa y se calienta a 70 °C, agitando manualmente con ayuda de una varilla de vidrio. Tras continuar con la agitación durante 5 minutos más, una vez alcanzados los 70 °C, el nuevo electrolito de composición 2,5 wt% (PEO50-2.5/U150) se deja enfriar a temperatura ambiente, y se obtiene un PGE homogéneo sin separación de fase, por dilución de un *masterbatch* concentrado y uralumina 50:50 wt%.

3. Resultados.

3.1. Electrolitos tipo gel de PEO.

En la **tabla 4.1** se pueden ver los electrolitos de PEO que se han estudiado en este capítulo. La nomenclatura utilizada está basada en $\text{PEO}_a\text{-}b/\text{U}_c$, donde la letra *a* identifica el peso molecular del polímero dividido por $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; la letra *b* indica el tanto por ciento en peso (wt%) de polímero en el gel, que varía entre 0,7 y 5 wt%; y la

letra c indica qué tipo de uralumina se ha utilizado, uralumina 135 o uralumina 150. Por ejemplo, la muestra PEO50-1/U150 se corresponde con un gel de PEO de peso molecular $50 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ al 1 wt% en uralumina 150 (99 wt% de electrolito líquido). Junto a la nomenclatura, la **tabla 4.1** recoge, para cada muestra, su formulación, la estabilidad dimensional medida cualitativamente mediante el test del vaso invertido (rojo para electrolitos que fluyen, naranja para electrolitos con viscosidad media, y verde para electrolitos sólidos que no fluyen), la conductividad iónica a 25 °C, y la densidad de corriente @ 0,8 V.

Tabla 4.1. Nomenclatura, composición, estabilidad dimensional, conductividad iónica a 25 °C, y densidad de corriente de los electrolitos de PEO.

Electrolito	PEO Mw ($10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	wt%	Estabilidad dimensional	σ (25 °C) ($10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	j @ 0,8V ($10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
U150	-	-		0,76	2,46
PEO1-5/U150	1	5,0		0,29	0,21
PEO9-5/U150	9	5,0		-	-
PEO9-2.5/U150	9	2,5		-	-
PEO9-1/U150	9	1,0		-	-
PEO50-5/U150	50	5,0		0,13	0,13
PEO50-2.5/U150	50	2,5		0,41	0,56
PEO50-1/U150	50	1,0		0,62	1,45
PEO50-0.7/U150	50	0,7		-	-
PEO80-1/U150	80	1,0		-	-
PEO80-2.5/U150	80	2,5		0,39	0,51
PEO50-5/U135	50	5,0		-	-
PEO50-2.5/U135	50	2,5		-	-
PEO50-1/U135	50	1,0		-	-

Como ya se ha descrito, la mezcla se comienza a agitar con la subida de temperatura hasta 70 °C. Cuando la temperatura se encuentra entre 50 y 60 °C (temperatura próxima a la fusión de este polímero, $T_{m_{PEO}} = 65$ °C) se nota un incremento de viscosidad muy grande en la mezcla, que era líquida a temperatura ambiente, y que impide la utilización de agitación magnética. Cuando la mezcla se enfría de nuevo, se observa la formación de un gel elástico. El electrolito gel presenta una viscosidad dependiente tanto del peso molecular del polímero (longitud de la cadena) como de la cantidad del mismo, y que se va a analizar en el apartado siguiente.

3.1.1. Viscosidad de los geles de PEO.

En la **figura 4.1** se puede ver el comportamiento reológico de los electrolitos que se clasifican con el color rojo, a través de los vídeos codificados con un código QR. Cada uno de los códigos QR lleva asociado un hipervínculo al vídeo al que se puede acceder haciendo click sobre los códigos. Los electrolitos PEO1-5/U150, PEO9-1/U150 y PEO50-0.7/U150 son mezclas líquidas, fluyen inmediatamente al girar boca abajo el recipiente.



Figura 4.1. Test del vaso invertido de los electrolitos con baja viscosidad.

Por su parte, los geles PEO9-5/U150, PEO50-5/U150 y PEO50-5/U135 son considerados manifiestamente sólidos. En la **figura 4.2** se puede ver el comportamiento sólido y elástico del electrolito PEO9-5/U150, que sirve como ejemplo para los otros dos electrolitos que han sido clasificados con el color verde.

Escaneando el código QR de la **figura 4.2** se puede ver el vídeo que demuestra las propiedades elásticas de estos electrolitos sólidos cuando se estiran con ayuda de una varilla de vidrio.

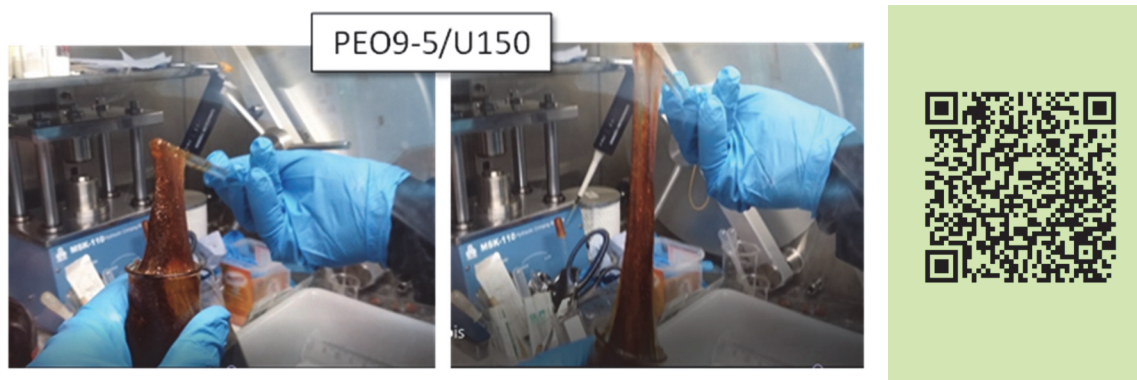


Figura 4.2. Imágenes y vídeo de la reología del electrolito PEO9-5/U150, como ejemplo de los geles con elevada viscosidad, clasificados como sólidos (color verde).

Por último en la **figura 4.3** se pueden ver los geles clasificados con el color naranja, es decir, electrolitos que no fluyen inmediatamente pero que se deforman por su propio peso minutos después de voltear el vaso que los contiene ($t > 10$ seg). Los geles con esta clasificación son PEO9-2.5/U150, PEO50-2.5/U150, PEO50-1/U150, PEO80-1/U150, PEO80-2.5/U150, PEO50-2.5/U135, y PEO50-1/U135.

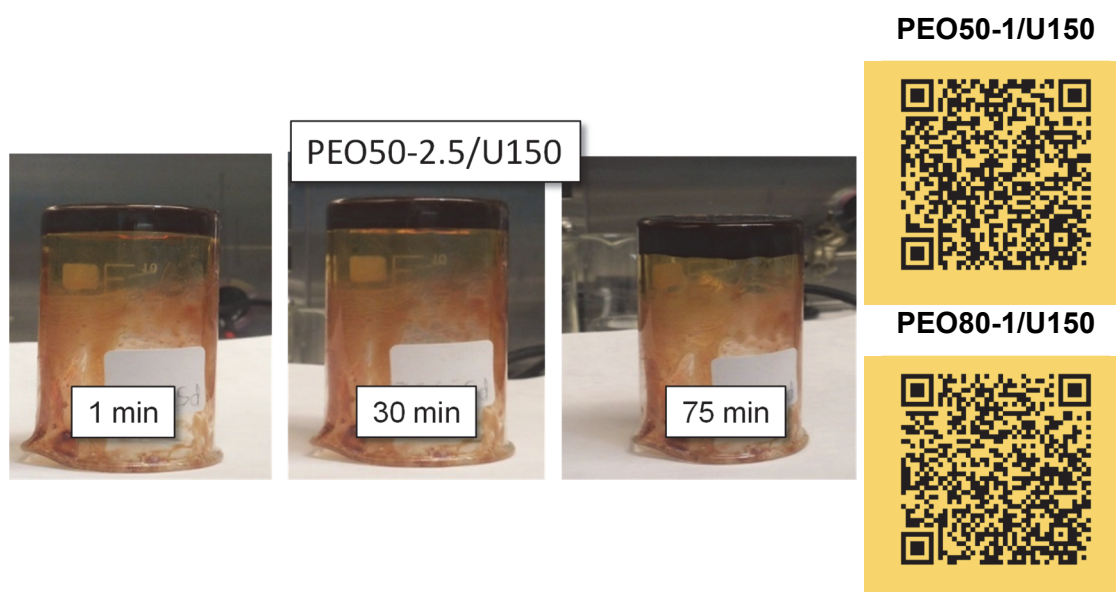


Figura 4.3. Imágenes del electrolito PEO50-2,5/U150 y vídeos de los electrolitos PEO50-1/U150 y PEO80-1/U150, ejemplo del comportamiento de los electrolitos clasificados como sólidos blandos (color naranja).

En la **figura 4.3** se puede ver el comportamiento característico de estos electrolitos cuando, tras varios minutos (75 minutos en el caso de PEO50-2.5/U150), se empieza a ver la deformación del borde por efecto de la autofluencia.

Para comprobar que a pesar del comportamiento elastomérico, estos materiales siguen manteniendo el carácter termoplástico se ha preparado la muestra de composición PEO50-2.5/U150 (descrita en la parte experimental) mediante dilución 50:50 a partir de un electrolito de concentración de polímero 5 wt%. Tras 24 horas de estabilización no se observa separación de fase, sino un gel con propiedades sólidas iguales a las del electrolito con la misma composición, pero preparado mediante mezcla directa de los componentes.

El reblandecimiento térmico de PEO50-5/U150 cuando es calentado para preparar el electrolito por dilución sugiere que los entrecruzamientos que dan carácter elástico a los geles son interacciones físicas, en lugar de químicas e irreversibles. Podemos concluir que estos geles son termoplásticos o termorreversibles y que este comportamiento no depende de la composición del electrolito líquido, controlada por la concentración de AlCl_3 , ya que fue posible obtener el electrolito PEO50-2.5/U135 por dilución.

Este experimento aparte de evidenciar la naturaleza de las interacciones que permiten formar los geles, es interesante también desde el punto de vista de la procesabilidad y escalabilidad. La obtención de materiales por dilución a partir de un lote concentrado o *masterbatch* es una técnica ampliamente utilizada a nivel industrial que permite reducir el número de rechazos en un proceso de producción por incompatibilidad de los componentes de una mezcla. Aplicado a nuestros electrolitos sólidos podría solucionar problemas de escalado.

Otra particularidad reseñable de estos geles es que son muy pegajosos. Esta propiedad junto con su gran deformación a rotura incrementa la seguridad de estos

electrolitos frente a un cortocircuito por impacto. Si el electrolito se rompe, con tiempo termina fluyendo para pegarse de nuevo y recuperar la continuidad del material. Su naturaleza pegajosa le confiere un cierto carácter *self-healing* o autorreparable, que puede incrementar la vida útil de una batería en estado sólido. Este comportamiento se evidencia en el vídeo de la **figura 4.2** o en la **figura 4.4**.



Figura 4.4. Ejemplo del comportamiento elástico y autorreparable de los geles de PEO y uralumina, a través del electrolito PEO50-1/U150.

Teniendo en cuenta la aversez que tienen las especies que constituyen el electrolito uralumina por interaccionar con los oxígenos tipo éter del polímero, es una prioridad asegurarnos de que los geles mantienen su estabilidad química (y no se pierden propiedades mecánicas o electroquímicas) tras periodos de tiempo prolongados (varios meses). El carácter sólido de estos geles depende directamente de la longitud extremadamente larga de la cadena, por lo que sería contraproducente si tuviera lugar alguna reacción que cortara la cadena del polímero, que a su vez reduciría la viscosidad y elongación a rotura.

Para descartar este efecto adverso varios geles han permanecido dentro de la caja de guantes por periodos de tiempo que van desde varias semanas hasta tres meses, periodo durante el cual se comprueba si hay cambios en la viscosidad. La viscosidad aumenta durante la primera semana tras la preparación de los geles, y se puede apreciar que hay un cierto progreso en la solubilización del polímero pasados varios días, lo que revela que una vez formado el gel, este pasa por un periodo de estabilización a lo largo del cual las cadenas siguen en movimiento cambiando de

conformación. Después, y al menos durante dos meses más, no se detectan cambios significativos en la viscosidad.

Para terminar, podemos destacar algunas propiedades generales de los PGE de aluminio y PEO. Por un lado, vemos que la estrategia del peso molecular ultra alto (por encima de los $9 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) permite gelificar U150 con una cantidad de polímero tan baja como 1 wt%. Cuánto menor es el peso molecular utilizado (aunque siempre en el rango de los pesos moleculares altos, $M_w > 9 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), mayor es la cantidad de polímero necesaria para obtener un gel. A modo de ejemplo de este comportamiento está la muestra PEO1-5/U150 que es fluida (color rojo), mientras que la muestra PEO9-5/U150, con la misma fracción en peso de polímero pero mayor peso molecular, presenta un comportamiento reológico sólido (color verde).

3.1.2. Electroquímica de los geles de PEO.

Se han realizado voltametrías cíclicas a los geles de PEO para evaluar si, al cambiar la viscosidad del electrolito de líquido a sólido, estos siguen teniendo utilidad como electrolitos de baterías secundarias de aluminio. En la **figura 4.5** se pueden ver las voltametrías cíclicas de los geles obtenidos con PEO de $50 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de peso molecular y diferente fracción en peso, junto con el del electrolito líquido U150.

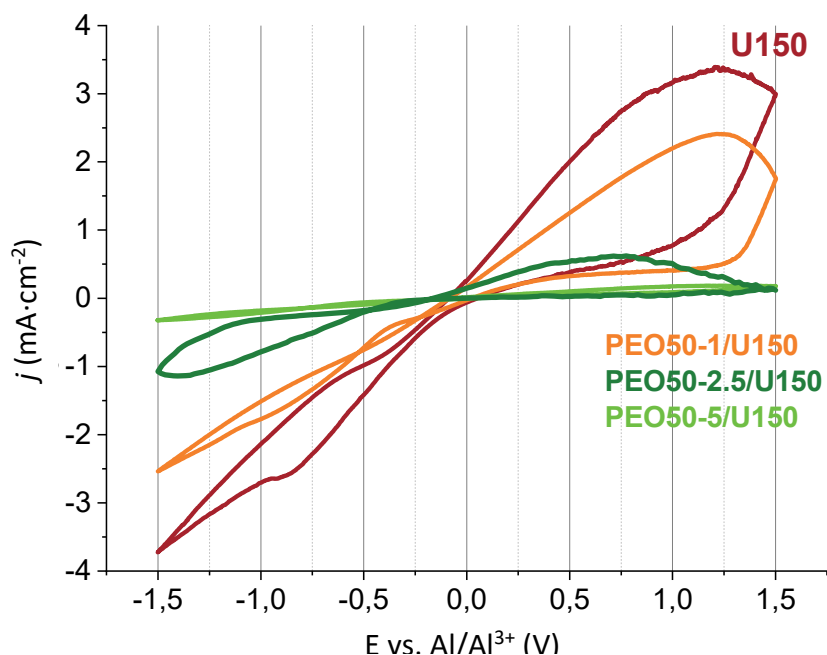


Figura 4.5. Voltametrías cíclicas de PEO50-1/U150, PEO50-2.5/U150 y PEO50-5/U150, junto con la de uralumina 150 (U150) (ciclo 50). Los colores hacen referencia a la estabilidad dimensional de la **tabla 4.1**.

Las curvas representadas en la **figura 4.5** demuestran que las especies que constituyen el electrolito U150 hacen posible la electrodeposición reversible de aluminio en el rango de potencial -1,5 a 1,5V, cuya densidad de corriente se aproxima a $2,5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ @ 0,8V.

Es importante destacar que en ocasiones se repiten las medidas de voltametría pasados varios meses, con el fin de comprobar la estabilidad electroquímica de los geles, resultando que la actividad electroquímica registrada pasado el tiempo es equivalente a la obtenida en un principio.

En los geles de PEO con mayor cantidad de polímero, 2,5 y 5 wt%, también está demostrada la habilidad de electrodeposición reversible de aluminio en el rango de potencial de -1,5 a 1,5 V. Sin embargo hay una disminución de la densidad de corriente en los geles respecto de la obtenida a partir del electrolito líquido conforme aumenta la fracción en peso de polímero, llegando a perder más del 90 % de la densidad de corriente original en PEO50-5/U150, un electrolito en el límite de

solubilidad de PEO en uralumina. También a partir de las voltametrías se ve que el único proceso electroquímico que está teniendo lugar es la reducción/oxidación de aluminio.

Por último, se puede apreciar que la incorporación de una pequeña cantidad de polímero, de solo 1 wt%, permite obtener geles sin verse extremadamente perjudicada la electroquímica del electrolito líquido (la pérdida de densidad de corriente en el gel PEO50-1/U150 es de casi un 20 %). Este dato prueba que la estrategia de utilizar polímeros de peso molecular ultra alto es útil cuando se trabaja con electrolitos de aluminio sólidos.

Los efectos causantes de la disminución de la densidad de corriente con el incremento de la fracción en peso de polímero son el aumento de la viscosidad y una disminución de la concentración de la especie $Al_2Cl_7^-$, identificada como responsable de la deposición reversible de aluminio en mezclas ácidas ($[AlCl_3] > 1$ por mol de urea) (**tabla IG.2**).

Ambos efectos son ocasionados por la incorporación del polímero al electrolito líquido. La disminución de especies ácidas libres es causada por las interacciones con una base de Lewis ($CH_2-CH_2-O^-$) con pares de iones no enlazantes en el oxígeno. Este fenómeno afecta a la habilidad del electrolito para electrodepositar aluminio reversiblemente, y ya había sido observado por otros autores^{12,13} (algunos de ellos incluso defienden que no es posible conferir carácter sólido a un electrolito líquido con PEO sin tener una pérdida de propiedades tal, que impida a los mismos seguir siendo funcionales¹⁴⁻¹⁶).

El incremento de la viscosidad, por su parte, está directamente relacionado con la disolución de la cadena polimérica y la formación de enmarañamientos característicos de los geles^{17,18}. Esto permite la formación de una red entrecruzada físicamente que disminuye la movilidad iónica, y que afecta a la electroquímica de los electrolitos. En la

figura 4.6 se encuentran las voltametrías cíclicas de los geles PEO1-5/U150 y PEO50-5/U150 junto a la de U150 para ver qué influencia tiene la longitud de la cadena en la densidad de corriente.

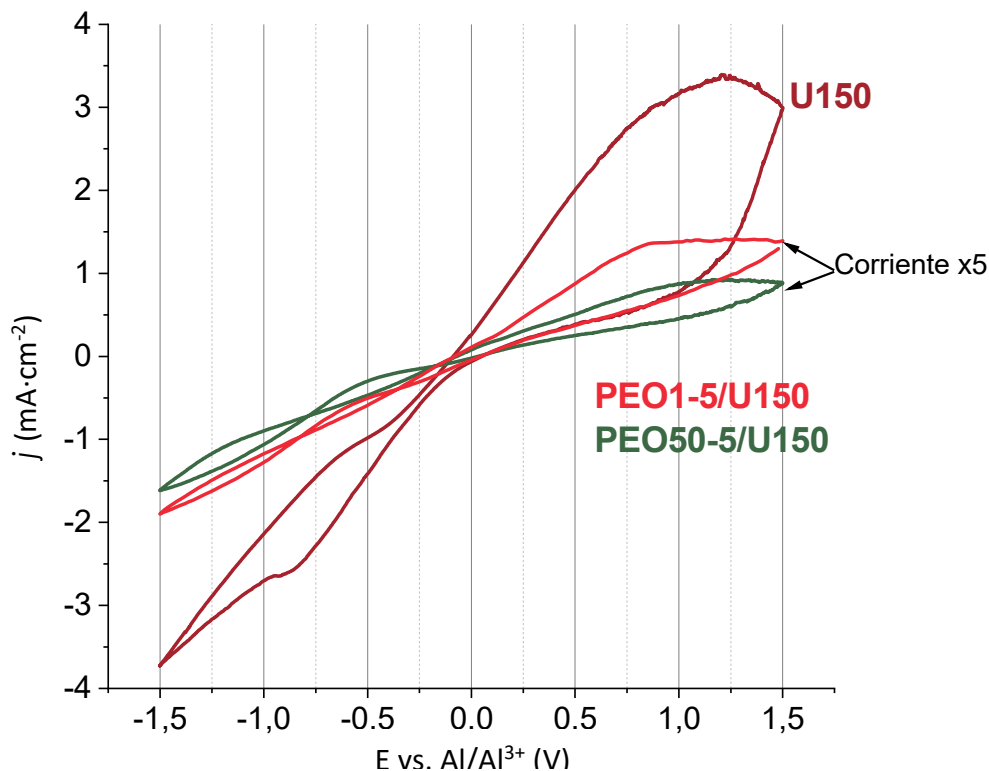


Figura 4.6. Voltametrías cíclicas del electrolito líquido U150 junto con las de PEO1-5/U150 y PEO50-5/U150 (aumentadas x 5) (ciclo 50). Los colores hacen referencia a la estabilidad dimensional de la **tabla 4.1**.

En la **figura 4.6** la densidad de corriente de los geles está multiplicada por 5 ya que la escala, en comparación con el electrolito líquido, es un orden de magnitud menor y dificulta el comentario de los datos. Ambos geles tienen una cantidad de polímero del 5 wt%, la mayor que hemos podido disolver, y cuando cambiamos el peso molecular entre 1 y 50 x 10⁵ g·mol⁻¹ la densidad de corriente disminuye aproximadamente un 35 %. En otras palabras, el pasar de un electrolito líquido (PEO1-5/U150) a otro con viscosidad muy elevada (PEO50-5/U150) provoca una disminución de la densidad de corriente de algo más de un 30%.

Para poder comparar el decrecimiento de conductividad y densidad de corriente con la concentración de polímero, en la **figura 4.7** están representadas las variaciones de ambas: conductividad iónica (**figura 4.7 a**) y densidad de corriente (**figura 4.7 b**).

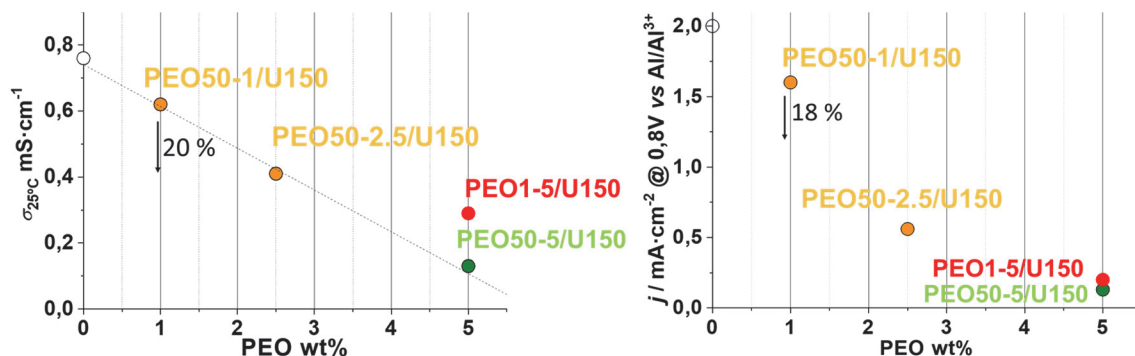


Figura 4.7. Variación de a) conductividad iónica a 25 °C, y b) densidad de corriente para el potencial 0,8 V vs. Al/Al^{3+} , respecto a la cantidad de PEO en los electrolitos PEO50/U150 y PEO1-5/U150. Los colores hacen referencia a la estabilidad dimensional de la **tabla 4.1**.

En la **figura 4.7 a**) se puede ver que la incorporación de solo 1 wt% provoca una pérdida de un 20% de la conductividad iónica original. También está indicado con la línea punteada que la disminución de la conductividad iónica con la concentración de polímero es lineal en los geles. El punto rojo de la **figura 4.7 a**) es el valor de conductividad iónica de la mezcla PEO1-5/U150, que se sale de la tendencia, ya que es el único material líquido de todos los representados. La conductividad del electrolito líquido PEO1-5/U150 es superior a la esperada por la tendencia en la **figura 4.7 a**) debido a que la viscosidad que presenta este electrolito es menor que PEO50-5/U150, es decir presenta menor viscosidad para una misma fracción en masa de polímero. En los geles (materiales clasificados con color naranja o verde), el efecto que tiene la concentración de polímero en la conductividad supone una disminución de seis veces entre el electrolito líquido y los geles con concentración de 5 wt% de polímero.

En la **figura 4.7 b**) está representado el efecto de la concentración de polímero en la formulación de los electrolitos frente a la densidad de corriente. De nuevo, solo la incorporación de 1 wt% de polímero permite obtener una viscosidad suficiente para evitar la autofluencia inmediata, pero disminuye la densidad de corriente en un 18 %.

Conforme aumenta la concentración de polímero en los electrolitos la densidad de corriente decrece en 16 veces entre el electrolito líquido y los geles con 5 wt% de polímero. Por lo tanto lo que podemos destacar en este punto es que, aparte del incremento de la viscosidad causado por la disolución de la cadena polimérica, la concentración de unidades oxietilénicas afecta directamente a la densidad de corriente de los electrolitos tipo gel, reduciéndola notablemente.

En la **tabla 4.2** se compara la conductividad iónica del electrolito PEO50-2.5/U150 con la de otros geles publicados en la bibliografía científica. Para poder compararlos se calcula la relación entre la conductividad del gel y la del electrolito líquido, ya que las propiedades electroquímicas de base vienen dadas en cada caso por el electrolito líquido.

Tabla 4.2. Relación entre la conductividad del gel y del electrolito líquido del que provienen. Los asteriscos indican que tienen cantidades de disolvente residual significativas al haber sido preparados por *casting*.

Cantidad de polímero	Electrolito líquido	$\frac{\sigma_{gel}}{\sigma_{electrolito\ líquido}}$
Poliacrilamida (PAM) 7 wt%	<i>Et₃NHCl: AlCl₃</i> ^{16,19}	0,50*
	<i>EMImCl: AlCl₃</i> ²⁰	0,34*
	<i>EMImCl: AlCl₃</i> ¹⁵	0,10
PEO (50 x 10⁵ g·mol⁻¹) 2,5 wt%	<i>Urea: AlCl₃</i> ²¹	0,54

En esta comparación se demuestra que los electrolitos sólidos preparados a partir de uralumina y PEO mantienen las propiedades de conductividad del electrolito líquido mejor que cualquiera de los ejemplos publicados hasta ahora. Además, el grupo de Química y Tecnología de materiales de la Universidad de Graz (TU Graz) en Austria, colaboradores de Proyecto SALBAGE, han comprobado que la gelificación de los DES con cantidades tan bajas de polímero que se ha descrito en los capítulos 3 y 4 permite mitigar el crecimiento dendrítico de aluminio sobre el electrodo²², otro aspecto muy positivo desde para los electrolitos sólidos estudiados en esta tesis.

3.2. Electrolitos tipo gel de PDMS.

En la **tabla 4.3** se pueden ver los electrolitos preparados a partir de PDMS. La nomenclatura de las muestras es la misma que la utilizada para los electrolitos de PEO, pero cambiando el acrónimo del polímero por PDMS. Junto al nombre de cada electrolito se puede ver el peso molecular del polímero y la concentración de polímero que tiene cada uno de los geles. Por último, en la tabla está recogida la estabilidad dimensional (rojo para electrolitos fluidos y verde para sólidos) de cada electrolito, la conductividad iónica a 25 °C y la densidad de corriente a 0,8 V.

Tabla 4.3. Nomenclatura, composición, estabilidad dimensional, conductividad iónica y densidad de corriente de los PGEs de PDMS con el electrolito líquido U150.

Electrolito	Polímero		Estabilidad dimensional	σ (25 °C) ($10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	$j @ 0,8 \text{ V}$ ($10^{-3} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
	Mw ($10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	wt%			
U150	n.a.			0,76	2,46
PDMS1-5/U150	1,4	5		n.a.	n.a.
PDMS4-5/U150	4,2	5		0,44	0,14

3.2.1. Viscosidad de los geles de PDMS.

El PDMS es un polímero especial entre los que se han estudiado en el capítulo 3 como posibles candidatos para funcionar como matrices de geles electrolíticos de aluminio. Su principal particularidad es que es un polímero fluido a temperatura ambiente, que adquiere la reología de una pasta pegajosa, en ocasiones difícil de manejar, conforme aumenta el peso molecular. Se ha intentado preparar geles de PDMS mediante el procedimiento estándar modificado descrito en el capítulo 1 con PDMS de tres pesos moleculares distintos: 1,4, 4,2 y 5,0 $\times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (con viscosidades aproximadas de 100.000, 2.500.000 y 20.000.000 cSt respectivamente).

Finalmente, solo ha sido posible obtener geles con PDMS de 1,4 y 4,2 $\times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. El último de los PDMS, el de mayor peso molecular (5,0 $\times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) es un material

de tacto gomoso, con una viscosidad extremadamente alta (20.000.000 cSt), y su mezcla ha resultado imposible. Al intentar preparar el electrolito PDMS5-5/U150 parece existir una buena miscibilidad de los componentes cuando se mezcla el polímero reblandecido y U150 a 70 °C. Sin embargo tras 24 h de atemperación se aprecia como el polímero se agrupa, y se separan dos fases: una rica en PDMS y otra rica en U150, no formándose un gel homogéneo.

Por su parte, con los PDMS de peso molecular 1,4 y 4,2 x 10⁵ g·mol⁻¹ sí que es posible obtener los geles PDMS1-5/U150 y PDMS4-5/U150 respectivamente. En este caso se trata de geles blandos, aunque mantienen su carácter sólido y no fluyen. Sin embargo, a diferencia de lo observado con PEO no tienen carácter elástico. En la **figura 4.8** se puede ver la viscosidad de los geles PDMS1-5/U150 y PDMS4-5/U150, junto a la mezcla PDMS5-5/U150. Los colores verde y rojo indican qué polímeros permiten obtener electrolitos sólidos y qué polímero no lo permite.

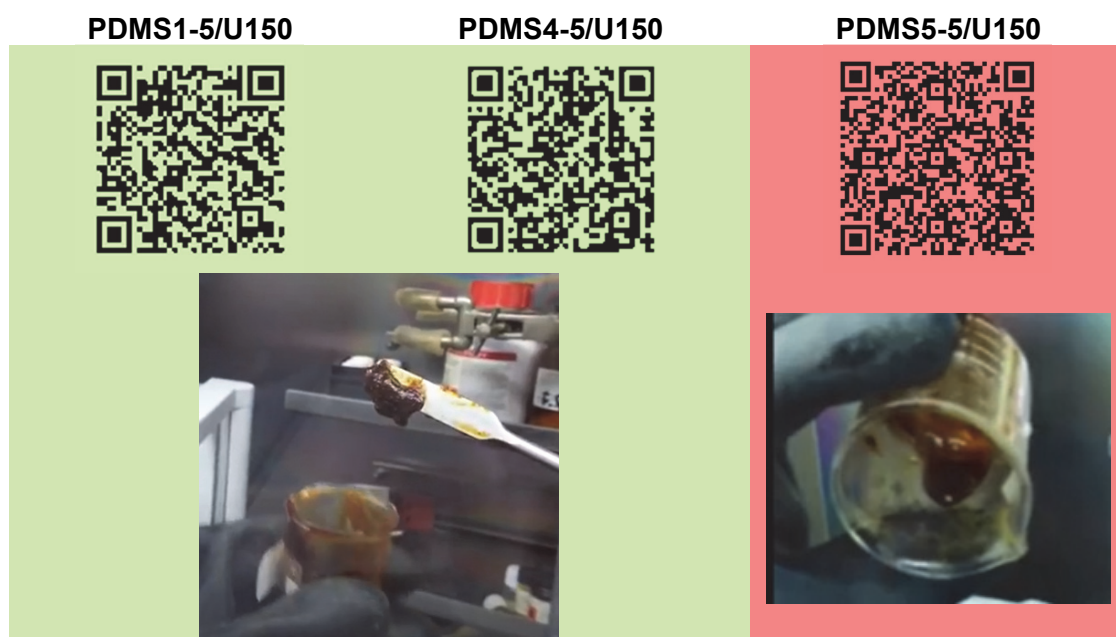


Figura 4.8. Vídeos e imágenes de la reología de los electrolitos PDMS1-5/U150 y PDMS4-5/U150, y de la mezcla PDMS5-5/U150.

Como se puede ver en las imágenes de la **figura 4.8** los geles PDMS1-5/U150 y PDMS4-5/U150 clasificados con el color verde no fluyen. En el fotograma se ve cómo

es posible coger los electrolitos con una espátula o varilla de vidrio, algo que no sería posible si el electrolito fuera líquido. En el caso de PDMS5-5/U150 el fotograma muestra el gel fluyendo completamente cuando se intenta voltear el vaso.

3.3. Electrolitos tipo gel de PCL.

Este polímero, PCL, es un sólido semicristalino a temperatura ambiente, con punto de fusión de 60 °C. El peso molecular utilizado para preparar los geles es de tan solo $0,8 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, un peso molecular inferior al límite mínimo de peso molecular utilizado en el capítulo 3 ($M_w > 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Debido a esta limitación, para poder obtener un carácter sólido equivalente al que se obtiene en PDMS o PEO ha sido necesario incrementar la concentración hasta cuatro veces por encima del límite de disolución de PEO o PDMS en uralumina, que se encuentra en 5 wt%. En la **tabla 4.4** se puede ver la formulación de cada muestra, la clasificación por colores de la estabilidad dimensional, la conductividad a 25 °C y la densidad de corriente a 0,8 V.

Tabla 4.4. Nomenclatura, composición, estabilidad dimensional, conductividad iónica y densidad de corriente de los geles de PCL con el electrolito líquido U150.

Electrolito	Polímero		Estabilidad dimensional	σ (25 °C) ($10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	j @ 0,8 V ($10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
	Mw ($10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	wt%			
U150	n.a.			0,764	2,462
PCL1-5/U150	0,8	5		0,351	0,553
PCL1-10/U150	0,8	10		0,071	0,044
PCL1-20/U150	0,8	20		0,004	0,002

Como se puede ver en la **tabla 4.4**, el electrolito PCL1-5/U150 es líquido. Sin embargo la apariencia especialmente homogénea, y el estudio espectroscópico del capítulo 5, confirman la formación de interacciones entre PCL y U150, y la formación del gel electrolítico en consecuencia. Duplicar la cantidad de polímero para obtener el electrolito PCL1-10/U150 es una medida insuficiente para obtener un carácter típicamente sólido, aunque es una muestra que nos permite confirmar que es posible

disolver porcentajes altos de este polímero, en parte consecuencia de que los incrementos de viscosidad no son tan altos como en los otros dos polímeros estudiados en este capítulo. Por último se prepara el electrolito PCL1-20/U150, con cuatro veces más polímero que PCL1-5/U150. En este caso sí que se obtiene un material que puede ser considerado un gel propiamente dicho. En la **figura 4.9** se encuentran los vídeos que muestran la viscosidad de los geles de PCL.



Figura 4.9. Imágenes y vídeos que muestran la viscosidad de los electrolitos PCL1-5/U150, PCL1-10/U150, y PCL1-20/U150.

En el vídeo del electrolito PCL1-20/U150 en la **figura 4.9** se puede ver un material que no fluye pero que tiene gránulos de polímero hinchados en la superficie. Esto sugiere que un 20 wt% de polímero está por encima del límite de saturación de U150 con este polímero, por lo que parece que el límite máximo de PCL para preparar electrolitos sólidos tipo gel se encuentra entre el 10 y el 20 wt%. En cualquier caso, aunque la muestra PCL1-20/U150 esté saturada, es una muestra útil para confirmar que un incremento sustancial en la cantidad de polímero provoca un aumento del número de puntos de interacción y enmarañamientos que confieren carácter sólido al electrolito líquido U150.

Las cadenas de PCL, debido a su peso molecular, son más cortas y el número de enmarañamientos que se pueden formar en consecuencia se ven reducidos. No solo

eso, sino que además la densidad de grupos dadores de electrones que forman las interacciones es mucho más baja, porque estos se encuentran a mucha mayor distancia entre ellos, cuando se compara con otros polímeros como PDMS y PEO. En la **figura 4.10** se puede comparar la unidad repetitiva de estos tres polímeros y la distancia entre puntos de interacción.

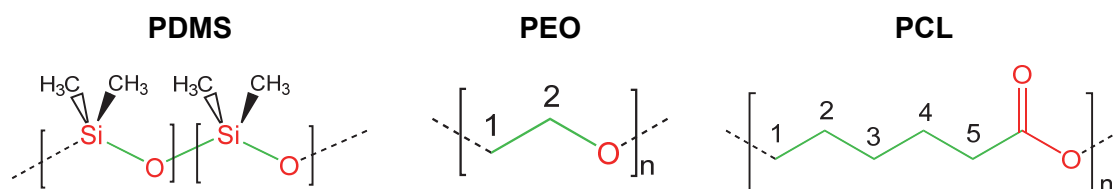


Figura 4.10. Comparación de la densidad de puntos de entrecruzamiento en los polímeros PDMS, PEO y PCL.

En la **figura 4.10** es fácil ver que los puntos de interacción de PEO (átomos de oxígeno con electrones no enlazantes) se encuentran a dos átomos de carbono de distancia. En el caso de PDMS, tanto si la interacción ocurre a través de los electrones libres del oxígeno, como a través de los orbitales vacantes del silicio, los puntos de interacción se sitúan a un átomo de distancia. Por el contrario, en el caso de PCL los grupos éster están separados por cinco átomos de carbono de distancia.

3.4. Comportamiento electroquímico de los geles de PDMS y PCL.

En las **tablas 4.3 y 4.4** se pueden ver los datos de conductividad iónica σ a 25 °C, y densidad de corriente a 0,8 V de las diferentes muestras preparadas con PDMS y PCL. Las mezclas preparadas con una concentración 5 wt% de polímero tienen σ similar ($0,44 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para PDMS4-5/U150, y $0,35 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para PCL1-5/U150), aproximadamente la mitad del valor original de U150 ($0,76 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 25 °C). Lo que más llama la atención es que a pesar de que el electrolito PCL1-5/U150 es mucho menos viscoso que los electrolitos de PDMS o PEO, σ es muy similar a la de los geles obtenidos con estos polímeros. En la **figura 4.11** se puede comparar el decrecimiento de ambas propiedades electroquímicas, conductividad y

densidad de corriente, con la fracción en peso de los diferentes polímeros estudiados en este capítulo.

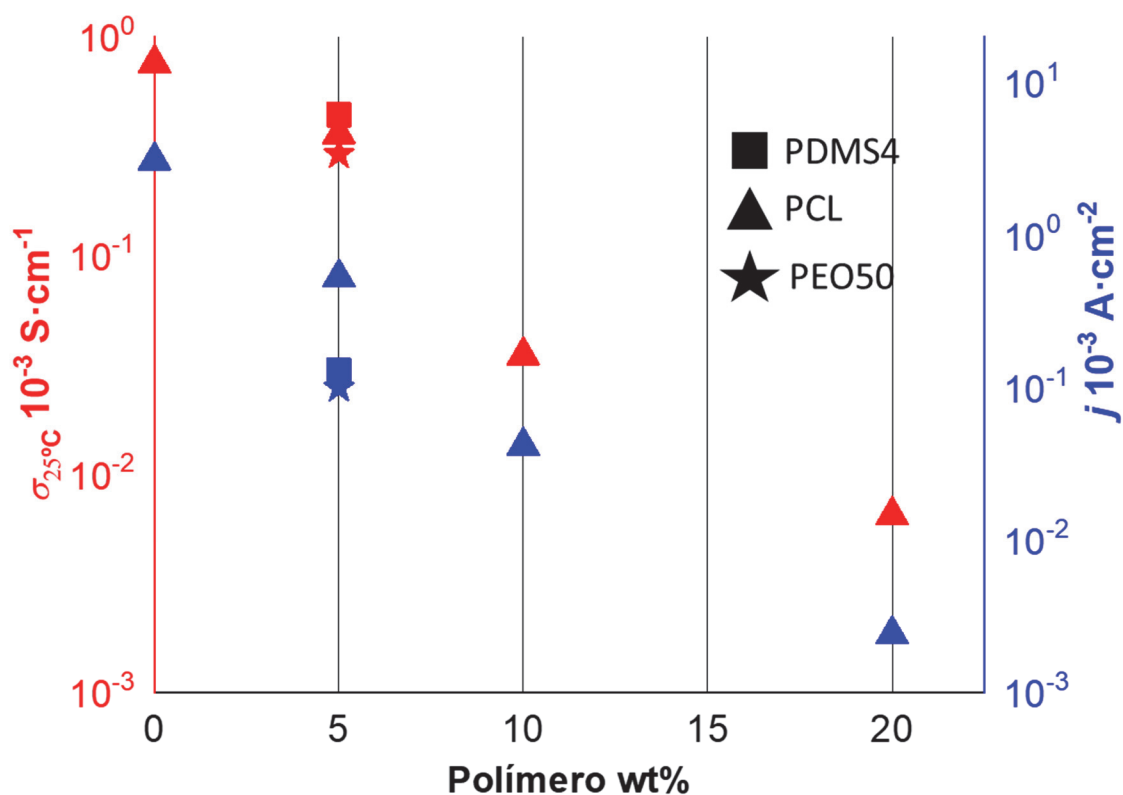


Figura 4.11. Comparación entre σ (rojo) y j (azul) en función de wt% de PEO50 (estrella), PDMS4 (cuadrado) y PCL (triángulo).

En cuanto a la densidad de corriente, para PCL encontramos un decrecimiento de casi cinco veces la densidad de corriente original cuando se añade un 5 wt% de polímero. Pero sin embargo, ese mismo gel con concentración 5 wt%, tiene mayor densidad de corriente que los geles de PDMS y PEO. Este hecho se podría explicar por la menor densidad de puntos de interacción en PCL para la misma concentración de polímero. Esto le confiere menor habilidad para bloquear especies electroactivas de U150 y la densidad de corriente se ve menos perjudicada en consecuencia.

En la **figura 4.11** se puede ver que los geles PDMS4-5/U150 y PEO50-5/U150, tienen valores similares de σ y j , y en ambos casos es mayor la disminución de j que de σ respecto a U150. Este comportamiento se puede atribuir al incremento de viscosidad inherente al pasar de electrolito líquido al gel, junto con la reducción de las

especies ácidas responsables de la electrodeposición reversible de aluminio Al_2Cl_7^- , que parece ocurrir en ambos electrolitos.

Para PCL se comparan las tres composiciones. La única mezcla que puede ser considerada gel (PCL-20/U150) tiene una disminución de 200 veces para la conductividad, y de dos órdenes de magnitud para la densidad de corriente comparado con las propiedades electroquímicas originales de U150. Es por ello que no son útiles para la electrodeposición reversible de aluminio. Este decrecimiento se puede ver también en la **figura 4.12** donde se representan las voltametrías cíclicas de los diferentes geles de PCL.

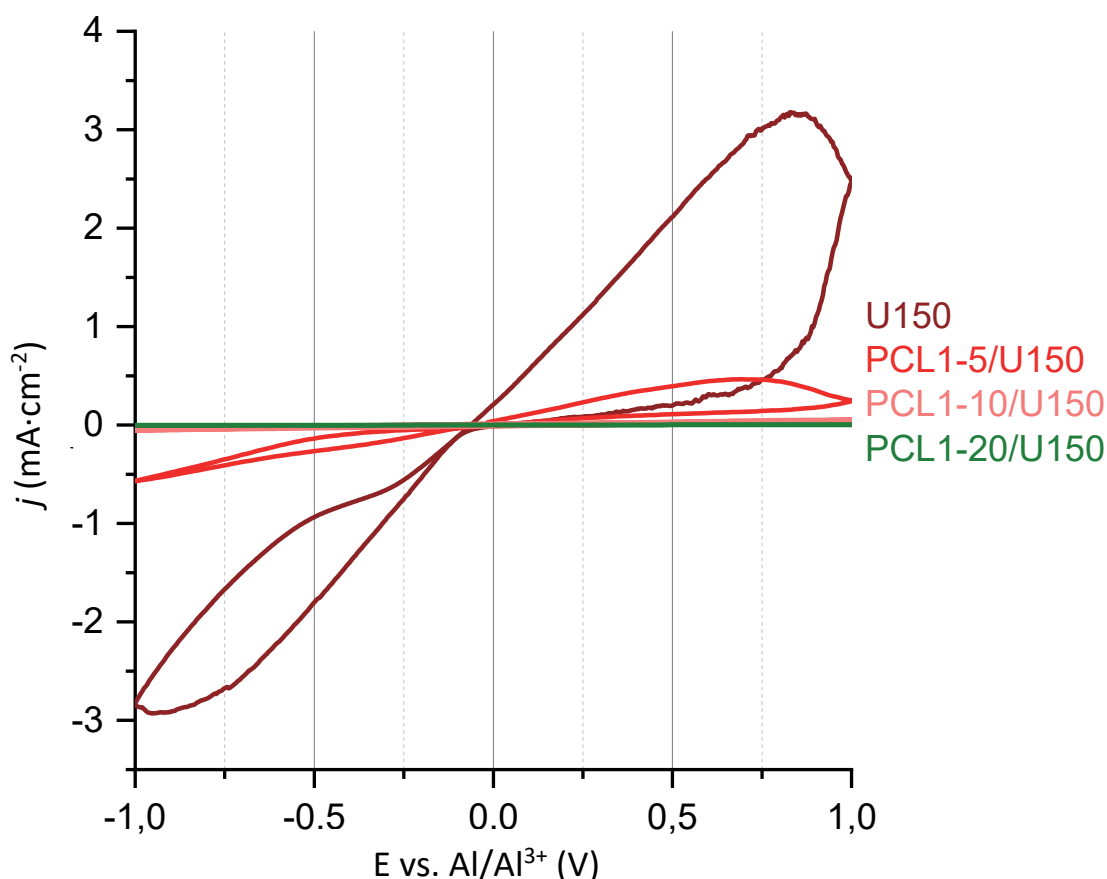


Figura 4.12. Voltametrías cíclicas de PCL1-5/U150, PCL1-10/U150, y PCL1-20/U150, junto a la de U150 (ciclo 50). Los colores se corresponden con la estabilidad dimensional de la **tabla 4.4**.

A pesar del descenso de las propiedades electroquímicas que se puede comprobar en la **figura 4.11**, los geles al 5 wt% siguen teniendo la habilidad para electrodepositar aluminio de manera reversible como se puede ver en las voltametrías cíclicas de los

geles de todos los polímeros a una misma concentración en U150 (ciclo 10) de la **figura 4.13**.

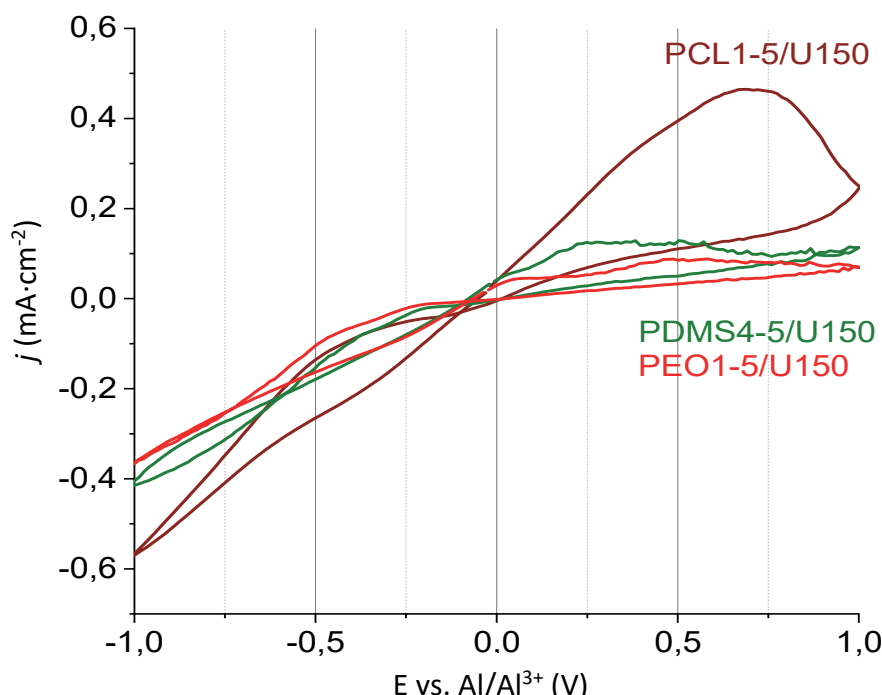


Figura 4.13. Voltametrías cíclicas de los geles PCL1-5/U150, PDMS4-5/U150 y PEO1-5/U150 (ciclo 50). Los colores coinciden con la estabilidad dimensional de las **tablas 4.1, 4.3 y 4.4**.

4. Resumen y conclusiones.

En este capítulo se han descrito las propiedades de las mezclas obtenidas a partir de PEO, PDMS y PCL, de alto o ultra alto peso molecular (siempre que ha sido posible), y el electrolito uralumina, de composición AlCl_3 :urea con distintas proporciones molares (1,5:1 y 1,35:1). Se ha estudiado de manera cualitativa la viscosidad de los electrolitos a través del test del vaso invertido. También se han estudiado las propiedades electroquímicas de los geles, y qué características del polímero (peso molecular, enmarañamientos, interacciones e inmovilización de especies electroactivas del electrolito) son las que tienen un mayor impacto tanto en la viscosidad, como en la conductividad iónica y la densidad de corriente. Las conclusiones a las que se ha podido llegar son las siguientes:

- ✓ La máxima cantidad de polímero capaz de disolver U150 es del 5 wt% para PEO y PDMS y de entre un 10-20 wt% para PCL.
- ✓ El peso molecular del polímero influye directamente en el incremento de la viscosidad de los geles: cuánto mayor es el peso molecular, siempre por encima de $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, menor concentración de polímero es necesaria para proporcionar un carácter sólido al DES uralumina.
- ✓ La red 3D que conforma la estructura del gel de los electrolitos de PEO está formada por puntos de entrecruzamiento físico que se obtienen por enmarañamientos de las cadenas de polímero de gran longitud, debido al peso molecular ultra alto. Esto le confiere propiedades de elastómero-termoplástico: reciclables, moldeables, y da la posibilidad de trabajar con *masterbatch* a nivel industrial.
- ✓ La incorporación de polímeros para obtener un PGE disminuye la conductividad iónica debido al aumento de viscosidad.
- ✓ La incorporación de polímeros como PEO, PDMS o PCL de peso molecular ultra alto, para obtener un PGE, disminuye la densidad de corriente, aunque los geles siguen teniendo la habilidad para electrodepositar de manera reversible aluminio. La disminución de la densidad de corriente es mayor que la disminución de la conductividad iónica.
- ✓ El uso de PEO de UHMW, permite obtener geles con solo 1% en masa de polímero, lográndose así un interesante equilibrio de propiedades reológicas y electroquímicas.
- ✓ La elevada cantidad de PCL necesaria para obtener un gel provoca un decrecimiento dramático de las propiedades electroquímicas, lo que hace que sea descartado en la práctica como formador de PGEs de aluminio.
- ✓ La estrategia de utilizar polímero de pesos moleculares ultra altos para preparar los PGE de aluminio y PEO permite mantener las propiedades de conductividad mejor que muchos otros electrolitos sólidos descritos en bibliografía.

Referencias bibliográficas.

1. Polysiloxanes. In: Chandrasekhar, V. Inorganic and Organometallic Polymers. **2005**, Springer, Berlin:Heidelberg.
2. Burjanadze, M.; Karatas, Y.; Kaskhedikar, N.; Kogel, L. M.; Kloss, S.; Gentshev, A.-C.; Hiller, M. M.; Müller, R. A.; Stolina, R.; Vettikuzha, P.; Wiemhöfer, H. -D. Salt-in-Polymer Electrolytes for Lithium Ion Batteries Based on Organo-Functionalized Polyphosphazenes and Polysiloxanes. *Z. Phys. Chem.* **2010**, *224*, 1439-1473.
3. Kuo, S. -W.; Chang, F. -C. POSS related polymer nanocomposites. *Prog. in Pol. Sci.* **2011**, *36*, 1649-1696.
4. Rossi, N. A. A.; West, R. Silicon-containing liquid polymer electrolytes for application in lithium ion batteries. *Polym. Int.* **2009**, *58*, 267-272.
5. Wang, H.; Ge, W.; Li, W.; Wang, F.; Liu, W.; Qu, M. -Z.; Peng, G. Facile Fabrication of Ethoxy-Functional Polysiloxane Wrapped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode with Improved Cycling Performance for Rechargeable Li-Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2016**, *8*, 18439-18449.
6. Nagaoka, K.; Naruse, H.; Shinokara, I.; Watanabe, M. High ionic conductivity in poly (dimethyl siloxane-co-ethylene oxide) dissolving lithium perchlorate. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1984**, *22*, 659-663.
7. Wang, Q.; Zhang, H.; Cui, Z.; Zhou, Q.; Shangguan, X.; Tian, S.; Zhou, X.; Cui, G. Siloxane-based polymer electrolytes for solid-state batteries. *Energy Storage Mater.* **2019**, *23*, 466-490.
8. Bergfelt, A.; Lacey, M. J.; Hedman, J.; Sångeland, C.; Brandell, D.; Bowden, T. ϵ -Caprolactone-based solid polymer electrolytes for lithium-ion batteries: synthesis, electrochemical characterization and mechanical stabilization by block copolymerization. *RSC. Adv.* **2018**, *8*, 16716-16725.
9. Polo Fonseca, C.; Neves, S. Electrochemical properties of a biodegradable polymer electrolyte applied to a rechargeable lithium battery. *J. Power Sources.* **2006**, *159*, 712-716.
10. Lin, C. -K.; Wu, I. -D. Investigating the effect of interaction behavior on the ionic conductivity of Polyester/ LiClO_4 blend systems. *Polymer.* **2011**, *52*, 4106-4113.

11. Polo Fonseca, C.; Rosa, D. S.; Gaboardi, F.; Neves, S. Development of a biodegradable polymer electrolyte for rechargeable batteries. *J. Power Sources*. **2006**, *155*, 381-384.
12. Sun, X.-G.; Fang, Y.; Jiang, X.; Yoshii, K.; Tsuda, T.; Dai, S. Polymer gel electrolytes for application in aluminum deposition and rechargeable aluminum ion batteries. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 292–295.
13. Song, S.; Kotobuki, M.; Zheng, F.; Li, Q.; Xu, C.; Wang, Y.; Li, W. D. Z.; Hu, N.; Lu, L. Al conductive hybrid solid polymer electrolyte. *Solid State Ion.* **2017**, *300*, 165–168.
14. Sun, C.; Liu, J.; Gong, Y.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*. **2017**, *33*, 363-386.
15. Yu, Z.; Jiao, S.; Li, S.; Chen, X.; Song, W. L.; Teng, T.; Tu, J.; Chen, H. S.; Zhang, G.; Fang, D. N. Flexible Stable Solid-State Al-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29*, 1806799.
16. Yu, Z.; Jiao, S.; Tu, J.; Song, W. L.; Lei, H.; Jiao, H.; Chen, H.; Fang, D. Gel electrolytes with a wide potential window for high-rate Al-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*. **2019**, *7*, 20348-20356.
17. Buwalda, S. J.; Boere, K. W. M.; Dijkstra, P. J.; Feijen, J.; Vermonden, T.; Hennink, W. E. Hydrogels in a historical perspective: From simple networks to Smart materials. *J. Control. Release*. **2014**, *190*, 254-273.
18. Ebagninin, K. W.; Benchabane, A.; Bekkour, K. Rheological characterization of poly (ethylene oxide) solutions of different molecular weights. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *336*, 360-367.
19. Xu, H.; Bai, T.; Chen, H.; Guo, F.; Xi, J.; Huang, T.; Cai, S.; Chu, X.; Ling, J.; Gao, W.; Xu, Z.; Gao, C. Low-cost $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ electrolyte for high-performance aluminum-ion battery. *Energy Storage Mater.* **2019**, *17*, 38-45.
20. Bachman, J. C.; Muy, S.; Grimaud, A.; Chang, H. -H.; Pour, N.; Lux, S. F.; Paschos, O.; Maglia, F.; Lupart, S.; Lamp, P.; Giordano, L.; Shao-Horn, Y. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 140-162.

21. Miguel, Á.; García, N.; Gregorio, V.; López-Cudero, A.; Tiemblo, P. Tough Polymer Gel Electrolytes for Aluminum Secondary Batteries Based on Urea:AlCl₃, Prepared by a New Solvent-Free and Scalable Procedure. *Polymers*. **2020**, *12*, 1336.
22. Steiner, S.; Moser, D.; Miguel, Á.; Tiemblo, P.; Kothleitner, G.; Gollas, B. The Anode Behavior in Novel Polymer Gel Electrolytes for Secondary Aluminium Batteries [Conference Communication]. **2020**. Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry.

Capítulo 5

Estructura molecular de los electrolitos tipo gel para baterías de aluminio

Capítulo 5

1. Introducción.

En este capítulo se detalla el estudio por espectroscopia vibracional, FT-IR y Raman, de la estructura de los electrolitos en gel preparados con PEO, PDMS y PCL. La espectroscopía FT-IR es sensible tanto a las interacciones específicas entre grupos químicos como a las conformaciones espaciales de los enlaces de la cadena polimérica. Es por ello muy útil para conocer tanto a través de qué átomos tienen lugar las interacciones que permiten la formación de los geles, como para tener una idea de la disposición espacial del polímero, consecuencia de dichas interacciones. Por lo que sabemos, es la primera vez que se intenta caracterizar la estructura conformacional de los polímeros en geles electrolito de aluminio.

Además de la disposición del polímero en el gel, también es importante comprender la composición del DES y si esta varía cuando se incorpora un polímero para obtener el gel. La composición de los DES (especies iónicas que constituyen el electrolito líquido) basados en las mezclas de amidas simples y AlCl_3 se puede encontrar en numerosas publicaciones¹⁻⁸, y las técnicas más utilizadas para su estudio son espectroscopia Raman y ^{27}Al -RMN.

Todos los estudios publicados coinciden en que las mezclas ácidas, con relación molar de $\text{AlCl}_3 > 1$ por mol de amida, presentan mayoritariamente Al_2Cl_7^- y AlCl_4^- como aniones. Es posible encontrar otras especies de carácter neutro del tipo $[(\text{AlCl}_3)_n \cdot (\text{urea})]$ con $n=1,2,3$, de composición variable, y también especies catiónicas, $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_n]^+$ donde n puede ser 1 o 2. Además cabe la posibilidad, debido al exceso de AlCl_3 , que se formen especies más grandes como $[\text{Al}_2\text{Cl}_5 \cdot (\text{urea})_2]^+$, donde las dos moléculas de urea pueden enlazarse al mismo átomo de aluminio o a átomos diferentes de los que componen el complejo.

Tanto los cationes $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_2]^+$ como la molécula AlCl_3 (y sus agregados de carácter neutro)³ presentan modos de vibración activos en Raman⁹ que se asignan a las señales en 274, 380 y 492 cm^{-1} , Al_2Cl_7^- se asigna a las señales⁴ de 312 y 433 cm^{-1} ; y AlCl_4^- está asignado a la señal de 349 cm^{-1} . Es fácil identificar variaciones en la proporción de las especies Al_2Cl_7^- y AlCl_4^- observando la diferencia en la relación de intensidades de las señales características de cada especie en Raman, y cómo estas variaciones dependen de la concentración inicial de AlCl_3 .

Del mismo modo con ^{27}Al -RMN es posible confirmar la presencia de las especies que se han asignado en Raman. En este caso la asignación de las especies y los desplazamientos no parece tan consensuada como en Raman aunque se puede confirmar la presencia de especies como $[\text{AlCl}_3 \cdot (\text{urea})_2]$, en 52,7 ppm¹⁰, el catión $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_2]^+$ en 71,8 ppm¹⁰, y las más importantes: AlCl_4^- asignada en 101,5 ppm, y la especie Al_2Cl_7^- en 96,7 ppm¹¹.

Para completar y corroborar las conclusiones obtenidas a partir de la caracterización espectroscópica, el Departamento de Conversión y Almacenamiento de Energía de la Universidad Técnica de Dinamarca (*DTU Energy*), colaborador en Proyecto SALBAGE, ha contribuido con la simulación computacional de las estructuras de los geles¹². Finalmente se han dibujado sendos esquemas donde confluyen todas

las observaciones espectroscópicas junto con los datos obtenidos a partir de las simulaciones, con los que se pretende facilitar el entendimiento de las conclusiones obtenidas en capítulos anteriores.

2. Parte experimental.

Se han caracterizado los siguientes electrolitos de PEO descritos en el capítulo 4: PEO1-5/U150, PEO9-5/U150, PEO50-1/U150, PEO50-2,5/U150, PEO50-5/U150, PEO50-5/U135. También se han caracterizado las muestras de PDMS: PDMS1-5/U150, PDMS4-5/U150. También se han estudiado las muestras de PCL: PCL-5/U150, PCL-10/U150, PCL-20/U150 de PCL, junto a los electrolitos líquidos U150 y U135.

Las técnicas de caracterización empleadas en este capítulo son espectroscopia FT-IR, espectroscopia Raman y ^{27}Al -RMN, cuyas condiciones están detalladas en el capítulo 1. Además este capítulo incluye el análisis de las muestras de PEO mediante simulación computacional.

3. Resultados.

3.1. Caracterización estructural de geles de PEO por espectroscopia FT-IR.

La estructura molecular de los polímeros en los geles se ha estudiado mediante espectroscopia de infrarrojo FT-IR. En la **figura 5.1** se pueden ver ampliaciones de los espectros de varios geles preparados mediante la mezcla de uralumina y PEO de tres pesos moleculares diferentes (1×10^5 , 9×10^5 y $50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), y distinta cantidad de polímero, desde 1 a 5 wt%. Junto a los geles se puede ver también el espectro del polímero puro PEO a temperatura ambiente, y el del electrolito líquido uralumina 150 (U150).

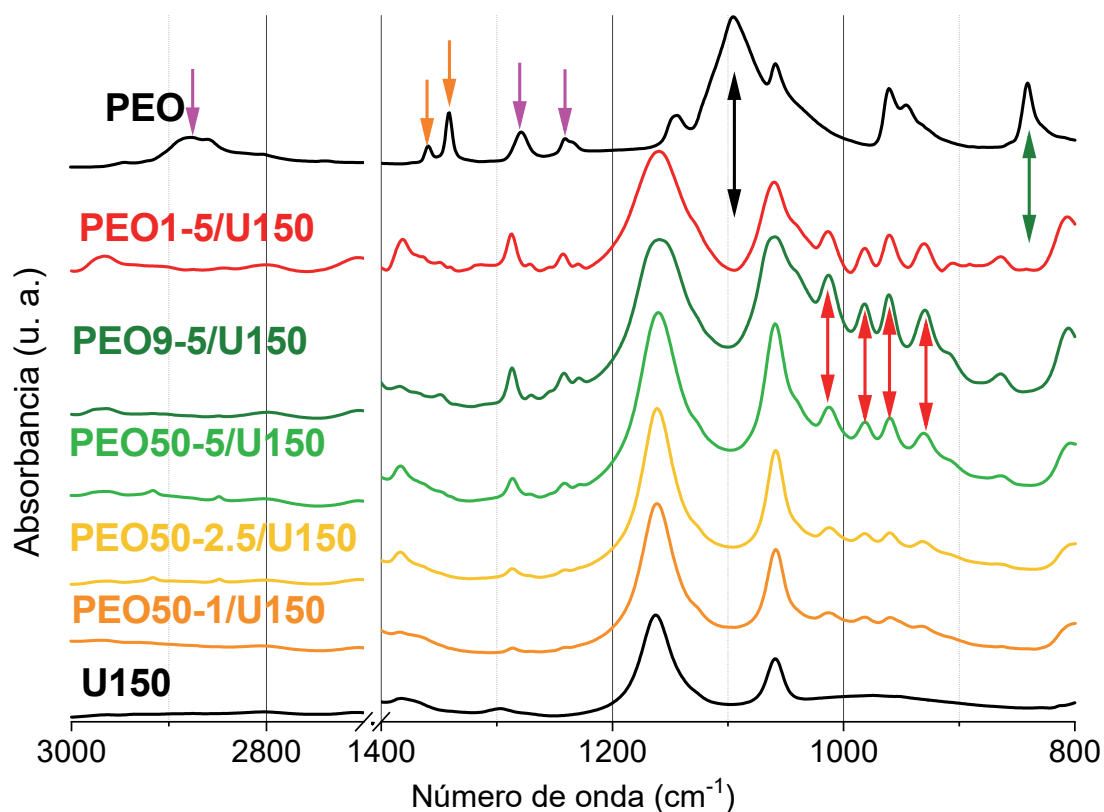
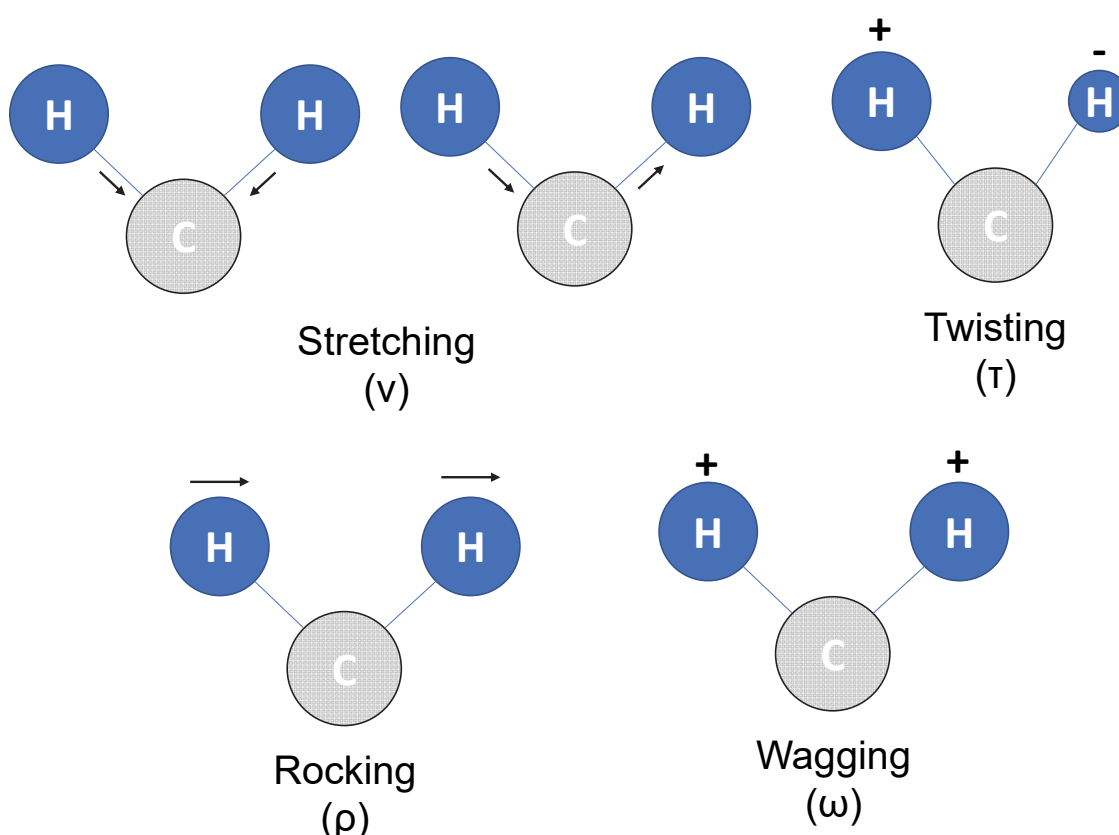


Figura 5.1. Espectros de infrarrojo de los electrolitos PEO1-5/U150, PEO9-5/U150, PEO50-5/U150, PEO50-2.5/U150, y PEO50-1/U150, junto a los de PEO, y U150. Los colores rojo, naranja y verde hacen referencia a la clasificación de la viscosidad que se muestra en la **tabla 4.1**.

La región del espectro representada en la **figura 5.1** ($3000\text{--}800\text{ cm}^{-1}$) es muy sensible a los cambios conformacionales del polímero¹³. Si comparamos el espectro del polímero con los espectros de los geles lo primero que nos llama la atención es que el conjunto de tres señales en el espectro de PEO centrado en 1100 cm^{-1} aproximadamente (flecha negra) no se encuentra en los espectros de los geles. La banda central y más intensa que aparece en un número de onda de 1095 cm^{-1} , señalada con la flecha negra, ha sido asignada a la combinación de modos vibracionales del esqueleto del polímero $\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C-O})$, y $\delta(\text{C-O-C})$ en conformación *trans-gauche-trans* (*tgt*)¹⁴. Esta conformación es la que adopta mayoritariamente el polímero en estado puro a temperatura ambiente y que permite generar dominios cristalinos por el empaquetamiento ordenado de las cadenas¹⁵.

Es posible identificar otras señales del polímero que no aparecen en los espectros de los geles. La señal en 840 cm^{-1} asignada a un modo de vibración *rocking* $\rho(\text{CH}_2)^{16}$ señalada con una flecha verde en la **figura 5.1**, o las señales en 1360 y 1340 cm^{-1} asignadas a modos de vibración *wagging* simétrico y asimétrico $\omega(\text{CH}_2)^{16}$, señaladas con flechas de color naranja en la **figura 5.1**. Para mejor comprensión, en el **esquema 5.1** se pueden ver los principales modos vibracionales de los grupos CH_2 de la cadena de PEO: ν y ρ (en el plano) junto a ω y τ (fuera del plano).



Esquema 5.1. Modos de vibración en el plano (*rocking* y *stretching*), y fuera del plano (*wagging* y *twisting*). Nota: + indica un movimiento del plano de la página hacia el lector; - indica un movimiento del plano de la página alejándose del lector.

Por el contrario, los modos de vibración *stretching* $\nu(\text{C-H})$, a 2882 cm^{-1} y *twisting* $\tau(\text{CH}_2)^{16}$, asignado a los números de onda 1278 y 1241 cm^{-1} (flechas rosas en la **figura 5.1**), sí que aparecen en los espectros de los geles aunque desplazadas de su número de onda original, y su intensidad varía con la cantidad de polímero.

Una posible explicación a la presencia de τ y ausencia de ω es que debido a impedimentos estéricos ocasionados por la interacción entre el oxígeno del polímero y las especies iónicas de uralumina, uno de los hidrógenos tiene impedida la vibración en uno de los sentidos, y no es posible la vibración en paralelo al otro hidrógeno, inhibiéndose el modo de vibración de ω . Tanto el modo de vibración τ como ω son modos de vibración fuera del plano¹⁷ de la cadena del polímero. En el caso de ω ambos hidrógenos salen del plano hacia el mismo lado, mientras que en el caso de τ cada uno de los hidrógenos se mueve en un sentido.

En la **figura 5.1** también es posible encontrar un conjunto de señales entre 1013 y 928 cm^{-1} , señalados con flechas rojas, que no aparecen en el espectro del polímero puro ni tampoco en el espectro de uralumina. La intensidad de estas nuevas señales, que solo aparecen en los espectros de los geles, es proporcional a la cantidad de polímero, por lo que hay evidencias para pensar que son debidas a un cambio conformacional del polímero respecto a la conformación *tgt* que este tiene en estado puro.

Cuando se comparan los espectros de los geles de PEO de la misma composición pero distinto peso molecular (líneas verdes y naranjas de la **figura 5.1**) no se aprecian grandes diferencias. Esta observación evidencia que la longitud de las cadenas, por encima de un cierto tamaño, no influye en la estructura del gel a nivel molecular, aunque sí tiene consecuencias en la viscosidad de los mismos, como se detalla en el capítulo 4.

Con la intención de explicar el origen de estas bandas, se recurrió a la preparación y estudio de los complejos de inclusión (descritos extensamente en el apéndice II). La desaparición de las bandas de PEO centradas en 1100 cm^{-1} y la aparición de un conjunto de bandas de menor intensidad podemos verla también cuando se forman compuestos de inclusión entre PEO y urea. En este tipo de compuestos las cadenas

de PEO se encuentran dentro de canales que forman las moléculas de urea. Cuando cristalizan estos compuestos de inclusión, las cadenas de PEO se disponen en conformaciones variadas, pero distinta de la *tgt* original.

Del mismo modo que ocurre con los PGEs, las nuevas bandas de PEO que aparecen en los espectros de los compuestos de inclusión tampoco dependen del peso molecular del polímero¹⁸, mientras esté por encima de al menos $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En el apéndice II está detallado un estudio espectroscópico acerca de los compuestos de inclusión y la conformación de las cadenas de PEO de peso molecular ultra alto. En cualquier caso en la **figura 5.2** se compara el espectro del gel PEO50-1/U150, PEO, y el compuesto de inclusión de composición molar 1:1 PEO:urea.

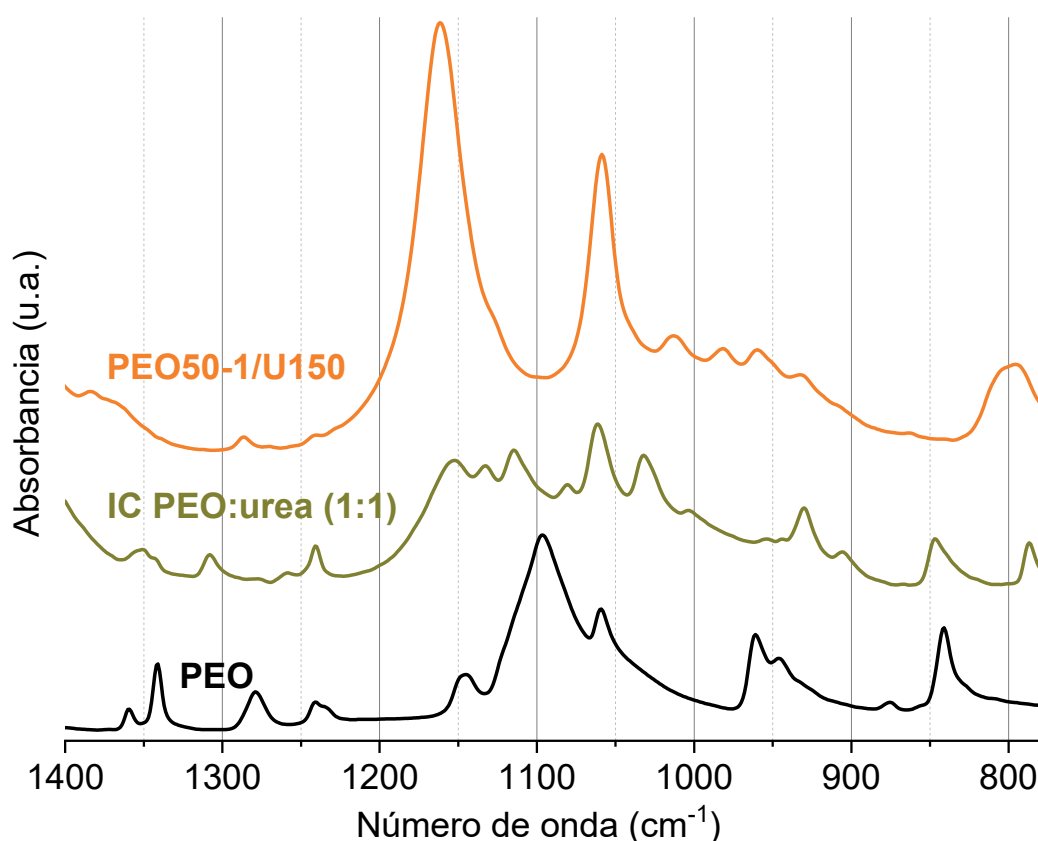


Figura 5.2. FT-IR de PEO, PEO50-1/U150, el compuesto de inclusión PEO:urea 1:1, y U150.

Es posible encontrar similitudes entre el espectro del compuesto de inclusión PEO:urea 1:1 y el del gel PEO50-1/U150. Las más importantes son la desaparición de la banda de 1095 cm^{-1} que parece desdoblarse en numerosas señales alrededor de

este número de onda. La similitud entre estos espectros sugiere que las cadenas de polímero en el gel han perdido la habilidad de adoptar la conformación energéticamente más favorable para el polímero puro cristalizado, *tgt*. No existe una rotación libre de los enlaces que conforman la cadena, sino que existen ciertos impedimentos que bloquean la relajación, lo que induce la aparición de diversas conformaciones

En la **figura 5.3** podemos ver los espectros FT-IR de los geles PEO50-5/U150 y PEO50-5/U135, es decir misma cantidad de polímero del mismo peso molecular pero uralumina de diferente composición, menos ácida. Junto a los espectros de los geles están representados los espectros del polímero sólido y los de uralumina de ambas composiciones.

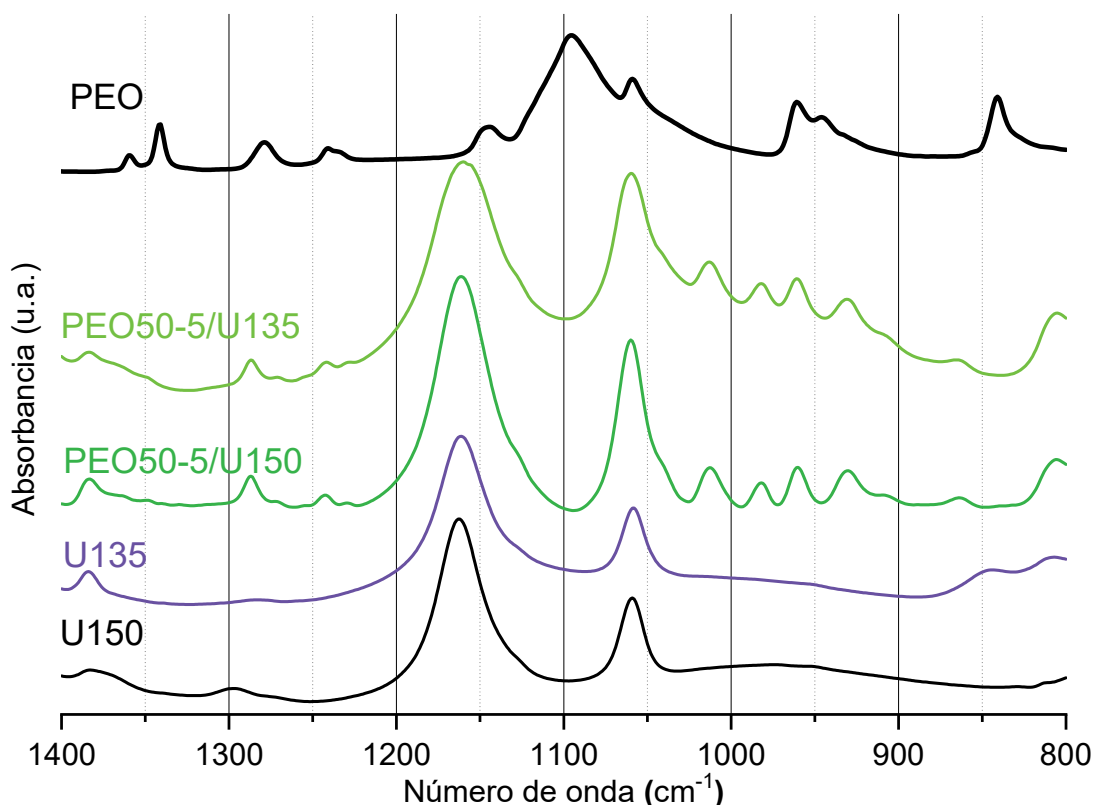


Figura 5.3. Espectros FT-IR de los geles PEO50-5/U135, PEO50-5/U150, PEO sólido y uralumina de dos composiciones: U135 y U150.

Entre los espectros de los geles no se aprecian diferencias significativas al cambiar la composición del electrolito líquido. Esto se debe a que, a pesar de la distinta acidez

de U150 y U135 (es más ácida U150 por su mayor concentración de AlCl_3), en ambas son comunes las especies como Al_2Cl_7^- , $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_n]^+$, o AlCl_4^- , aunque su proporción relativa varíe.

De nuevo podemos observar en los espectros de los geles PEO50-5/U135 y PEO50-5/U150 las nuevas bandas entre 1013 y 928 cm^{-1} , así como la ausencia de señales tan características como las centradas en 1095 cm^{-1} en el espectro del polímero. En definitiva, son las mismas observaciones que se detallan en la **figura 5.1**.

Resumiendo, gracias a la espectroscopia FT-IR se confirman las interacciones entre unidades oxietilénicas de PEO y las diferentes especies constituyentes de U150. Los geles obtenidos con los polímeros de peso molecular más bajo no tienen carácter elástico, pero a nivel molecular tienen la misma estructura, como se ha visto en este apartado. Por lo tanto los enmarañamientos de las cadenas juegan un papel muy importante en la formación de los geles.

El comportamiento elastomérico tiene su origen en el bloqueo que provocan ciertas interacciones polímero-U150 sobre los enmarañamientos de las cadenas, que hace que se comporten como puntos de entrecruzamiento físico¹⁹ de gran fortaleza. En consecuencia los geles mantienen al mismo tiempo un carácter termoplástico, porque esos entrecruzamientos son básicamente interacciones físicas que se pueden deshacer cuando se supera una cierta temperatura (recordemos que gracias a esta propiedad es posible preparar geles por dilución de una muestra concentrada).

Para comprender un poco mejor el carácter viscoelástico consecuencia de los enmarañamientos, en el apéndice I se analizan hidrogeles de PEO de diferente concentración y $50 \times 10^5\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ de peso molecular.

3.2. Especiación de uralumina pura y gelificada: Raman y ^{27}Al -RMN.

En este apartado se estudia cómo afecta la concentración de polímero en los geles a la cantidad relativa de las especies Al_2Cl_7^- y AlCl_4^- . La **figura 5.4** muestra los espectros Raman de U150 y los geles PEO1-5/U150 y PEO50-1/U150. En particular se ha medido el gel PEO50-1/U150 cuyas características electroquímicas, muy semejantes a las del electrolito líquido, junto a sus propiedades reológicas de sólido blando, hacen de este gel una muestra muy interesante.

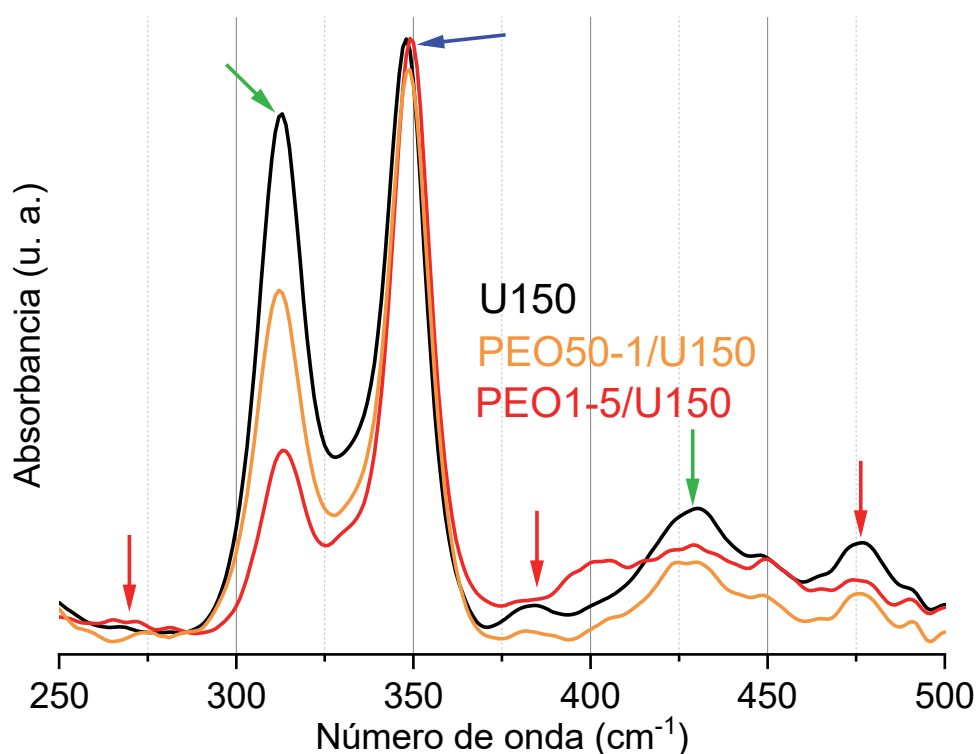


Figura 5.4. Espectro Raman de U150 y de los geles PEO50-1/U150 y PEO1-5/U150.

Las flechas rojas indican las señales asignadas a especies $(\text{AlCl}_3)_n$, especies neutras provenientes de agregados de AlCl_3 . Las flechas verdes indican las señales de Al_2Cl_7^- , y en azul las señales de AlCl_4^- . Una mezcla 1:1 de AlCl_3 :urea tiene una señal muy bien definida en 349 cm^{-1} , ya que AlCl_4^- es el único anión presente en la mezcla⁴. Cuando se incrementa la concentración de AlCl_3 la señal de 312 cm^{-1} asignada a la especie Al_2Cl_7^- crece progresivamente. Cuando se llega a una concentración 1,5:1 de la mezcla AlCl_3 :urea las señales de 312 y 349 cm^{-1} (flechas verde y azul) tienen

aproximadamente la misma intensidad⁴, aunque no podamos verlo en el espectro de U150 de la **figura 5.4** (en base a la relación de intensidades, U150 tiene una concentración algo inferior a 1,5:1). Junto a este incremento se puede ver cómo aumenta también la intensidad de las señales asignadas a agregados de AlCl_3 (274, 380 y 492 cm^{-1})⁴.

Cuando se comparan los espectros Raman de U150 y el de PEO50-1/U150 y PEO1-5/U150 se aprecia un decrecimiento en la intensidad de la señal en 312 cm^{-1} con la cantidad de polímero, y de la concentración de la especie Al_2Cl_7^- en el medio. Esta especie es a partir de la cual se produce la electrodeposición reversible de aluminio (ver **Tabla IG.2**), y por lo tanto este decrecimiento supone la pérdida de propiedades electroquímicas de los geles respecto a las propiedades originales del DES⁴. En el análisis electroquímico del capítulo 4 se ve cómo la densidad de corriente decrece más que la conductividad. Entonces, recordemos, se explicó este hecho como que, aparte del incremento de la viscosidad, tiene que existir un segundo efecto que provoque ese mayor decrecimiento. Gracias al Raman se ve claro que cuando se incrementa la concentración de polímero en el gel, la concentración de Al_2Cl_7^- disminuye por las interacciones con las unidades oxietilénicas de la cadena del polímero.

Otra técnica que nos permite identificar variaciones en la concentración de especies cloroaluminadas en el medio, como está descrito en la introducción de este capítulo y que ha sido ampliamente utilizada en la bibliografía¹⁰, es la resonancia magnética nuclear de aluminio (^{27}Al -RMN). En la **figura 5.5** se puede ver el espectro de RMN de U150 pura y del electrolito PEO50-1/U150.

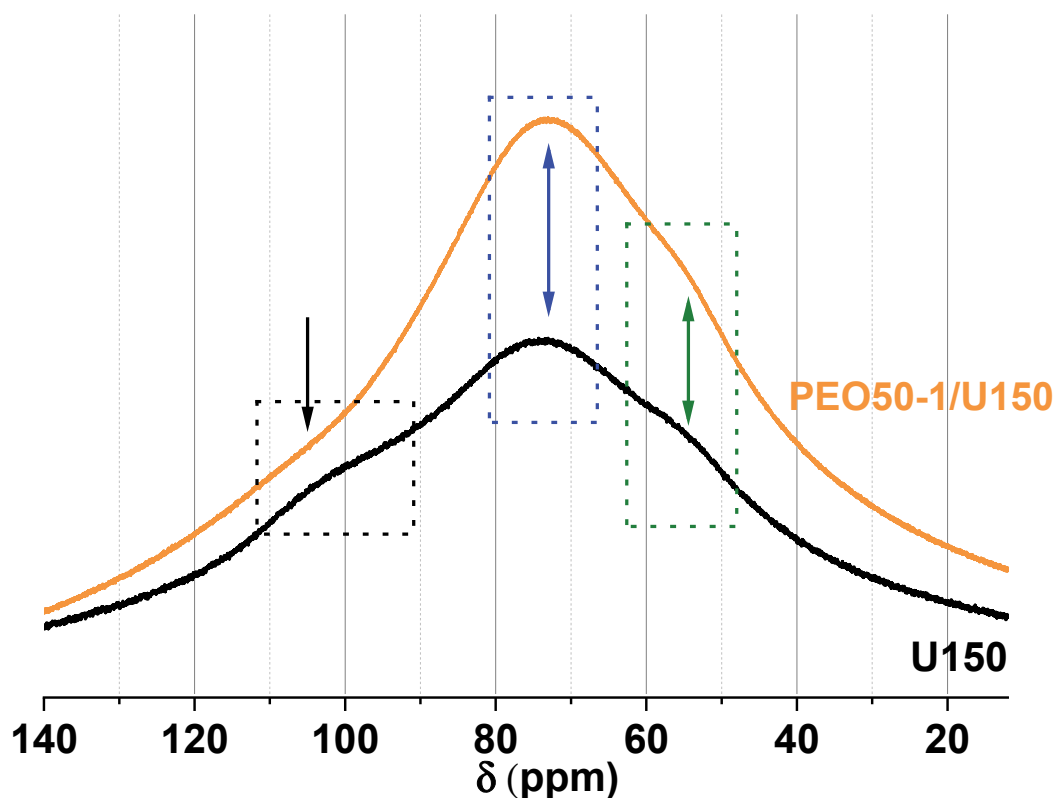


Figura 5.5. ^{27}Al -RMN de uralumina 150 y del PGE PEO50-1/U150.

Es posible identificar tres regiones en los espectros, ya que las señales no están muy bien definidas, debido a la rápida interconversión¹⁰ entre las especies Al_2Cl_7^- y AlCl_4^- , u otras de carácter neutro $[\text{AlCl}_3 \cdot (\text{urea})]$ y $[\text{AlCl}_3 \cdot (\text{urea})_2]$, ocasionadas por la interacción de urea con exceso de AlCl_3 .

En la región señalada en color verde, en el espectro de U150 hay una señal ancha que empieza alrededor de 50 ppm y termina en 60 ppm, aproximadamente. Algunos autores coinciden en asignar la especie neutra $[\text{AlCl}_3 \cdot (\text{urea})_2]$, en 52,7 ppm¹⁰, cuya presencia parece evidenciarse en esta zona. Cuando se observa esta misma zona en el gel PEO50-1/U150, se aprecia una disminución en la intensidad de la señal, lo que confirma una menor concentración de especies aluminadas de carácter neutro en los geles, cuando se compara con U150.

La segunda región, en color azul, está centrada en 73 ppm y presenta la señal más intensa, tanto en el espectro de U150 como en el del gel. En bibliografía, la señal en

71,8 ppm¹⁰ es asignada al catión $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_2]^+$, el catión principal en la formulación de este tipo de DES. Este catión aparece tanto en U150 como en el gel.

Otra observación que llama la atención es que la señal en 73 ppm es menos intensa en U150. Es importante remarcar que la especie neutra $[\text{AlCl}_3 \cdot (\text{urea})]$ ha sido asignada a 88 ppm¹⁰ de desplazamiento. Por ello, esta segunda región contiene las señales de agregados de aluminio y urea, cargados o no, y además parece que la presencia de PEO limita la interconversión entre ellos e incrementa la concentración de cationes $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_2]^+$.

Por último, en la tercera región, a mayor desplazamiento, existe una señal entre 90 y 115 ppm. Esta región es la más importante ya que es donde están asignadas las especies aniónicas responsables principales de la actividad electroquímica de este tipo de electrolitos: la especie aniónica AlCl_4^- asignada a 101,5 ppm, y la especie Al_2Cl_7^- en 96,7 ppm¹¹. Debido al carácter ácido de la mezcla eutéctica U150 es posible encontrar ambas especies, por lo que en el espectro se observa la envolvente de ambos máximos, que parecen tener intensidad parecida. Sin embargo, en el espectro del gel, solo es posible intuir un máximo en 103 ppm. La flecha negra indica esta observación, que coincide con lo que se aprecia en espectroscopia Raman.

Solo un 1 wt% de PEO disminuye la concentración de Al_2Cl_7^- debido a una fuerte interacción polímero-electrolito. Esta interacción causante del incremento de la viscosidad disminuye la concentración de Al_2Cl_7^- respecto a la de AlCl_4^- como señalan algunos autores¹¹ y se confirma con el espectro Raman de la **figura 5.4** y el espectro RMN de la **figura 5.5**.

A partir de los resultados espectroscópicos, se propusieron una serie de interacciones específicas entre los iones del DES y el PEO, que aparecen en el dibujo de la **figura 5.6**.

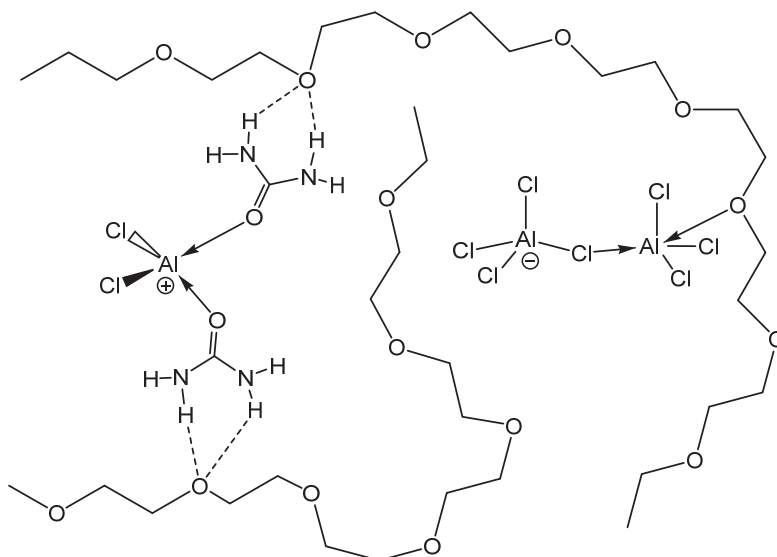


Figura 5.6. Propuestas de interacciones entre U150 y PEO deducidas de los datos espectroscópicos.

Dada la gran cantidad de posibles especies e interacciones, no es evidente cuales están más favorecidas. No solo eso, sino que, de hecho, no existe aún un consenso sobre la especiación de la uralumina^{10,11}. Para arrojar algo de luz sobre las estructuras energéticamente más probables se recurrió a la simulación computacional. A continuación se detallan los resultados obtenidos gracias a la colaboración con el grupo *DTU Energy* de la Universidad de Dinamarca, participantes de Proyecto SALBAGE.

4. Simulación computacional de uralumina y geles de PEO.

En esta sección se detalla el estudio mediante simulación computacional de la composición de U150 y los geles de PEO. En la **figura 5.7** están representadas las estructuras de algunas especies presentes en U150 optimizadas en fase gas en un nivel teórico B3LYP-D3(BJ)/ADZP con ayuda del software ADF 2017²⁰. Se han omitido especies formadas a partir de enlaces Al-N por ser menos estables energéticamente.

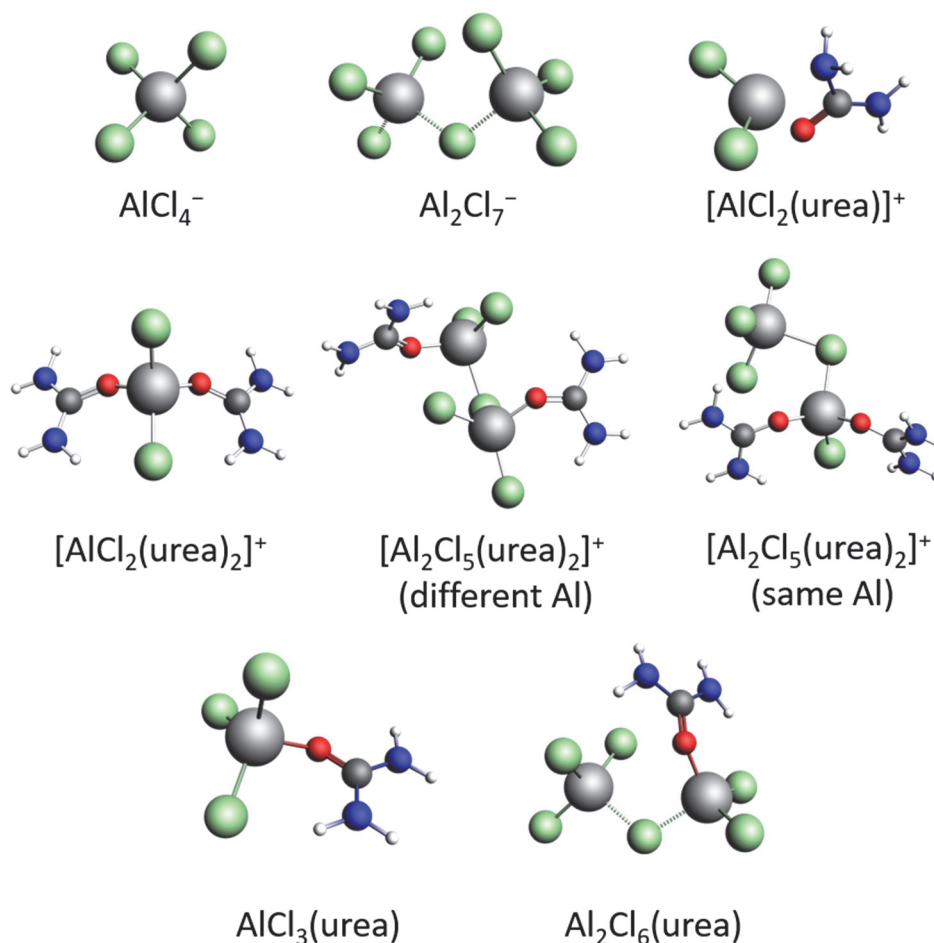


Figura 5.7. Especies presentes en el electrolito U150. Adaptado con permiso de *Chem. Sus. Chem.* **2020**. DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.

Además, es de sobra conocido que las moléculas de urea pueden interaccionar a través de enlaces de hidrógeno con los átomos de oxígeno de PEO en los denominados compuestos de inclusión²¹ (ver apéndice II). La geometría más probable de estos enlaces es en la que el plano C2 de urea se sitúa de manera ortogonal a la cadena de PEO. En esta geometría dos de los hidrógenos de la molécula de urea apuntan hacia los electrones no enlazantes de los átomos de oxígeno en la cadena del polímero, como se puede ver en la **figura 5.8**.

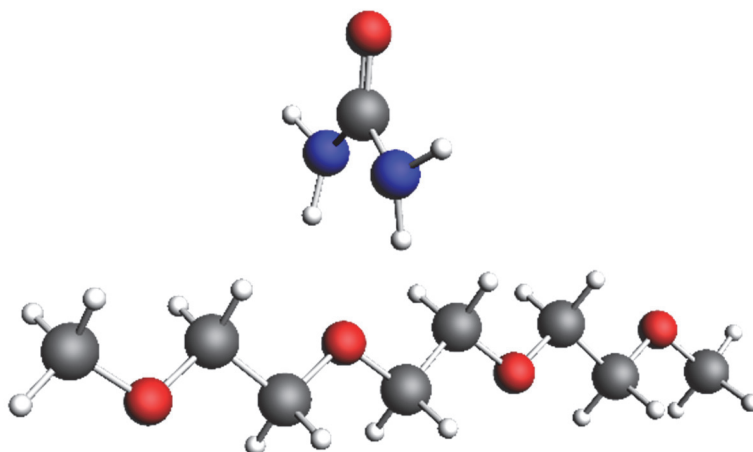


Figura 5.8. Geometría optimizada de una molécula de urea enlazada por enlaces de hidrógeno a un oligómero de trietilenglicol terminado en metilo. Adaptado con permiso de *Chem. Sus. Chem.* **2020**. DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.

Todos los cationes que se muestran en la **figura 5.7** son por lo tanto potenciales formadores de puntos de entrecruzamiento entre unidades oxietilénicas del polímero, aunque haya diferencias entre los enlaces de hidrógeno que se puedan formar.

El enlace de hidrógeno entre las moléculas de urea pertenecientes a la especie catiónica $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_2]^+$ y la unidad oxietilénica se espera que sea más fuerte que con moléculas de urea libres, debido a que la densidad de carga positiva concentrada en esta zona es muy superior en el catión que en la molécula libre. Este hecho se confirma a partir del cómputo de las energías de enlace (diferencia entre el catión y sus constituyentes aislados) de -0,69 eV y -0,45 eV, respectivamente para la urea del catión y las moléculas de urea libre. Además, los átomos de oxígeno de la cadena de PEO son también bases de Lewis por lo que tienden a interaccionar con especies tipo ácido de Lewis (con orbitales vacantes) de aluminio. Para probar estas hipótesis se examinan varios modelos estructurales que se muestran en la **figura 5.9**.

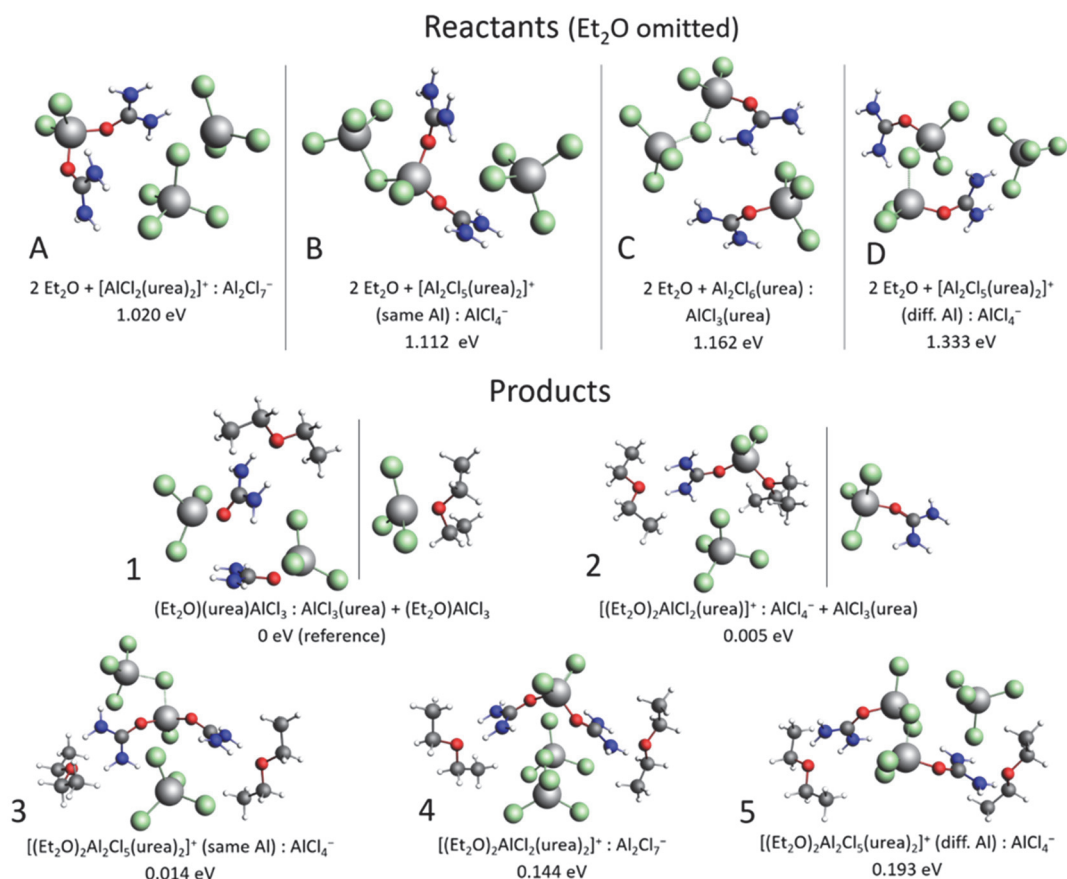


Figura 5.9. Estructuras, fórmulas químicas y energías electrónicas de: A-D especies de U150; y 1-5 especies constituyentes de un sistema modelo de formulación $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Al}_3\text{Cl}_9(\text{urea})_2$ calculadas con el nivel de teoría B3LYP-D3(BJ)/ADZP y el modelo de solvatación COSMO. Todas las energías son relativas al producto 1. Adaptado con permiso de *Chem. Sus. Chem.* **2020**. DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.

En la **figura 5.9** los modelos A-D son denominados reactivos, es decir especies presentes en U150 antes de interactuar con el polímero. Los modelos 1-5 son posibles productos de reacción que resultan a partir de las interacciones (por enlace de hidrógeno entre urea y los oxígenos de Et_2O , y de enlaces Al-O formados por interacción ácido-base entre dos Et_2O y las especies constituyentes de U150).

Todos los modelos de la **figura 5.9** tienen la misma fórmula química $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{Al}_3\text{Cl}_9(\text{urea})_2$ para poder comparar sus energías electrónicas, ya que tienen el mismo número de electrones. Se utiliza una simulación de la molécula de dietiléter (Et_2O) como modelo de PEO, para reducir los recursos computacionales. También, esta composición química mantiene la relación molar de AlCl_3 y urea presente en el

electrolito líquido U150, aunque la relación molar de unidades oxietilénicas real en el gel PEO50-1/U150, por ejemplo, sea de 0,023, mucho menor que en la simulación. En cualquier caso examinando las reacciones entre los modelos podemos tener una idea sobre las interacciones locales de U150 y PEO.

Las diferencias energéticas entre las especies químicas representadas de la **figura 5.9** son de aproximadamente $\sim 0,3$ eV para los denominados reactivos (modelos A-D) y de no más de $\sim 0,2$ eV en el caso de los productos (modelos 1-5). Son por lo tanto pequeñas para poder eliminar algunas de las propuestas por estar energéticamente desfavorecidas. Así pues, asumimos que todas pueden coexistir en la estructura del gel.

En la **tabla 5.1** están recogidas las energías de reacción por diferencia entre reactivos y productos ($\Delta E = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}}$) de algunos de los procesos que tienen lugar para obtener los productos de la **figura 5.9**.

Tabla 5.1. Variaciones energéticas en las reacciones entre unidades oxietilénicas y las especies de U150. En verde las reacciones cinéticamente más favorecidas por involucrar solo la formación de enlaces de hidrógeno. Adaptado con permiso de *Chem. Sus. Chem.* **2020**. DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.

Ref.	Reactivos	Productos	$\Delta E/\text{eV}$
D → 2	2 Et ₂ O + [Al ₂ Cl ₅ (urea) ₂] ⁺ (d. Al) : AlCl ₄ ⁻	[(Et ₂ O) ₂ AlCl ₂ (urea)] ⁺ : AlCl ₄ ⁻ + AlCl ₃ (urea)	-1,327
X	2 Et ₂ O + 2 Al ₂ Cl ₆ (urea)	2 (Et ₂ O)AlCl ₃ + 2 AlCl ₃ (urea)	-1,260
C → 1	2 Et ₂ O + Al ₂ Cl ₆ (urea) : AlCl ₃ (urea)	(Et ₂ O)(urea)AlCl ₃ : AlCl ₃ (urea) + (Et ₂ O)AlCl ₃	-1,162
C → 2	2 Et ₂ O + Al ₂ Cl ₆ (urea) : AlCl ₃ (urea)	[(Et ₂ O) ₂ AlCl ₂ (urea)] ⁺ : AlCl ₄ ⁻ + AlCl ₃ (urea)	-1,157
D → 5	2 Et ₂ O + [Al ₂ Cl ₅ (urea) ₂] ⁺ (d. Al) : AlCl ₄ ⁻	[(Et ₂ O) ₂ Al ₂ Cl ₅ (urea) ₂] ⁺ (d. Al): AlCl ₄ ⁻	-1,139
B → 3	2 Et ₂ O + [Al ₂ Cl ₅ (urea) ₂] ⁺ (s. Al) : AlCl ₄ ⁻	[(Et ₂ O) ₂ Al ₂ Cl ₅ (urea) ₂] ⁺ (s. Al): AlCl ₄ ⁻	-1,099
A → 3	2 Et ₂ O + [AlCl ₂ (urea) ₂] ⁺ : Al ₂ Cl ₇ ⁻	[(Et ₂ O) ₂ Al ₂ Cl ₅ (urea) ₂] ⁺ (s. Al): AlCl ₄ ⁻	-1,006
B → 4	2 Et ₂ O + [Al ₂ Cl ₅ (urea) ₂] ⁺ (s. Al) : AlCl ₄ ⁻	[(Et ₂ O) ₂ AlCl ₂ (urea) ₂] ⁺ : Al ₂ Cl ₇ ⁻	-0,968
Y	2 Et ₂ O + 2 AlCl ₃ (urea)	2 (Et ₂ O)(urea)AlCl ₃	-0,894
A → 4	2 Et ₂ O + [AlCl ₂ (urea) ₂] ⁺ : Al ₂ Cl ₇ ⁻	[(Et ₂ O) ₂ AlCl ₂ (urea) ₂] ⁺ : Al ₂ Cl ₇ ⁻	-0,875

(s. Al) = same Al. (d. Al) = different Al.

Se han tenido en cuenta todos los reactivos posibles y combinación de productos de la **figura 5.7**, pero en la tabla solo se han reflejado los procesos que son tanto termodinámica ($\Delta E < 0$) como cinéticamente favorables. Para discernir los procesos más favorables cinéticamente se han tenido en cuenta criterios cualitativos como descartar las reacciones con un elevado número de pasos, o aquellas que involucraban la ruptura de enlaces Al-O.

Las reacciones identificadas con X e Y, a partir de las cuales no se generan entrecruzamientos, tienen estequiometrías diferentes, pero tienen relevancia por involucrar especies neutras que se han incluido en los modelos. Por ejemplo, en el modelo 1 de la **figura 5.9** Et₂O está enlazado a especies neutras que no pueden dar lugar a interacciones intercadena, mientras que los cationes de los modelos 2-5 forman entrecruzamientos entre unidades oxietilénicas.

Las reacciones $D \rightarrow 5$, $B \rightarrow 3$ y $A \rightarrow 4$ son los procesos cinéticamente más favorables ya que solo involucran la formación de enlaces de hidrógeno, no se forman o rompen ningún otro tipo de enlaces, al contrario de lo que ocurre con el resto de reacciones donde se alteran los enlaces Al-Cl o Al-O presentes en los productos 1 y 2. También es posible encontrar interconversión entre los reactivos A y B, y entre los productos 3 y 4, ya que solo se requiere la transferencia de una molécula de AlCl₃, y no hay que olvidar que se encuentra en exceso. Por ello procesos como el $A \rightarrow 3$, o $B \rightarrow 4$ podrían tener lugar igualmente gracias al exceso de AlCl₃ libre.

En la **figura 5.10** se pueden ver las frecuencias de vibración calculadas en fase gas de todas las especies de las **figuras 5.7 y 5.9** (calculadas por separado, no como pares iónicos) en comparación con el espectro experimental del PGE PEO50-1/U150. Las líneas naranjas de la **figura 5.10** son frecuencias calculadas a partir de la combinación de varias especies formadas por la interacción entre U150 y Et₂O, incluyendo los modelos 1-5 de la **figura 5.9**.

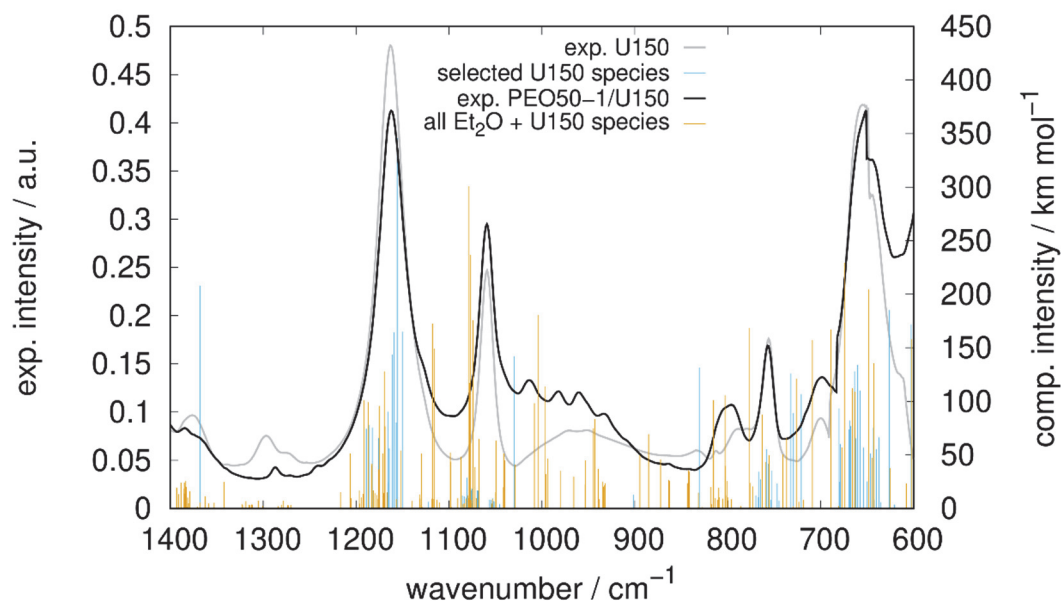


Figura 5.10. Espectro FT-IR de U150 (línea gris) y PEO50-1/U150 (línea negra). Frecuencias vibracionales calculadas (intensidad a la derecha) de las especies presentes en las **figuras 5.7 y 5.9** (líneas azul y naranja respectivamente). Adaptado con permiso de *Chem. Sus. Chem.* **2020**. DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.

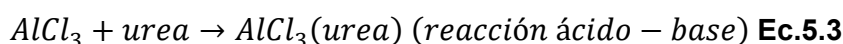
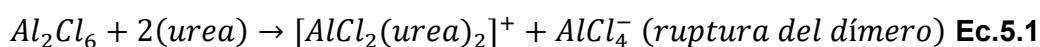
Es posible explicar a partir de estos cálculos la aparición de numerosas bandas cerca de 800 cm^{-1} , $920\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$ y alrededor de 1100 cm^{-1} en los espectros FT-IR de los geles de PEO del capítulo anterior. Estas frecuencias de vibración no aparecen ni en los espectros experimentales de U150, línea gris, ni en el espectro calculado de U150, línea azul.

La multiplicidad de las bandas calculadas se corresponde con diferentes modos de vibración $\nu(\text{Et}_2\text{O})$ enlazados a urea y aluminio. Esto confirma, por tanto, que es posible encontrar evidencias de los productos simulados 1-5 de la **figura 5.9** en los espectros experimentales, ya que no son muy grandes las diferencias energéticas entre unos y otros, y permiten a su vez racionalizar las diferencias experimentales que existen entre los espectros de U150 y PEO50-1/U150.

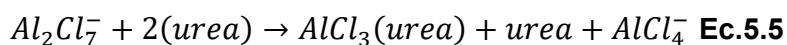
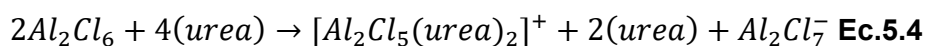
Por último, se detallan las reacciones químicas que, de acuerdo con el trabajo de simulación de DTU, permiten la formación del DES a partir de la mezcla AlCl_3 :urea, y las reacciones que tienen lugar cuando se añade PEO. Los procesos químicos

descritos a continuación nos van a permitir comprender cómo ocurre el decrecimiento en el ratio $[Al_2Cl_7^-]/[AlCl_4^-]$ observado en el Raman de la **figura 5.4**.

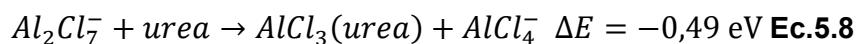
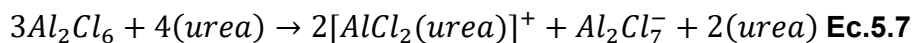
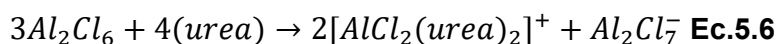
En primer lugar, cuando la relación molar inicial de la mezcla $AlCl_3$:urea es 1, las reacciones que intervienen en la formación del DES permiten la obtención tanto de especies iónicas (**ecuación 5.1**), como de especies neutras (**ecuaciones 5.2 y 5.3**), cuando la ruptura de los dímeros característicos de $AlCl_3$ ocurre de manera espontánea:



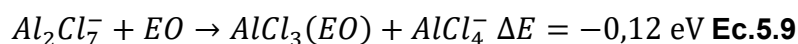
Cuando no se tiene una mezcla ácida, también es posible la formación de $Al_2Cl_7^-$ mediante el intercambio de un cloruro, en el que puede estar involucrada la urea como en la **ecuación 5.4**. Sin embargo la urea que no reacciona continúa el proceso para destruir $Al_2Cl_7^-$ en favor de $AlCl_4^-$ (**ecuación 5.5**), un proceso que se puede observar en los espectros Raman de mezclas de relación molar de $AlCl_3 \leq 1$ frente a urea²²:



Cuando la cantidad de $AlCl_3$ aumenta (y la relación molar $AlCl_3$:urea aumenta hasta 1,5) la proporción de los reactivos de la **ecuación 5.1** se modifica, permitiendo la aparición de $Al_2Cl_7^-$ (**ecuación 5.6**). Dependiendo de la formulación del catión que se forme, con dos ureas o con una (**ecuación 5.7**), puede quedar urea libre en el medio (cuando la formulación del catión tiene solo una molécula de urea) que favorezca el proceso de la reacción de la **ecuación 5.8** de destrucción de $Al_2Cl_7^-$ para obtener $AlCl_4^-$, ambos en concentración suficiente como para ser detectados en Raman:

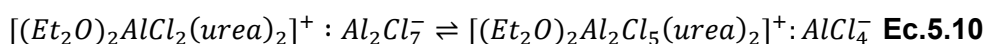


En el caso de los geles al 5 wt% de PEO, la fracción molar de unidades oxietilénicas es tan baja como 0,12. Sin embargo, al añadir una base de Lewis adicional al medio, el polímero tiene un comportamiento similar al que tienen las moléculas de urea en la reacción de la **ecuación 5.8**. Las diferencias de energía entre reactivos y productos ΔE tanto de la **ecuación 5.8** como de la **ecuación 5.9** son negativas, por lo que ambas son termodinámicamente favorables. Los pares electrónicos no enlazantes del oxígeno de las unidades oxietilénicas actúan igual que los electrones del oxígeno carbonílico de urea:



Dentro de la **tabla 5.1** hay varios procesos a partir de los cuales es posible explicar la variación de la relación $[Al_2Cl_7^-]/[AlCl_4^-]$. Por ejemplo, el proceso denominado C \rightarrow 2 consume especies neutras para producir especies entrecruzadas y $AlCl_4^-$. También en el proceso A \rightarrow 3 se produce $AlCl_4^-$ sin embargo, en este caso, $Al_2Cl_7^-$ se consume para producir complejos entrecruzados catiónicos y $AlCl_4^-$ como contraión, en lugar de complejos neutros.

Es cierto que también existen procesos en la **tabla 5.1** que tienen como producto $Al_2Cl_7^-$, como el denominado B \rightarrow 4. En este caso existe un equilibrio de intercambio de $AlCl_3$ por el cual se puede pasar del producto de reacción 4, al producto de reacción 3, como demuestra la reacción de la **ecuación 5.10**, lo que supone el consumo de $Al_2Cl_7^-$:



Para terminar este apartado, en la **figura 5.11** se puede ver un esquema de la estructura de un gel. En ella están dibujadas algunas de las posibles interacciones de las especies del DES con las unidades repetitivas de óxido de etileno optimizadas tras el estudio computacional realizado por DTU, junto con los enmarañamientos del polímero.

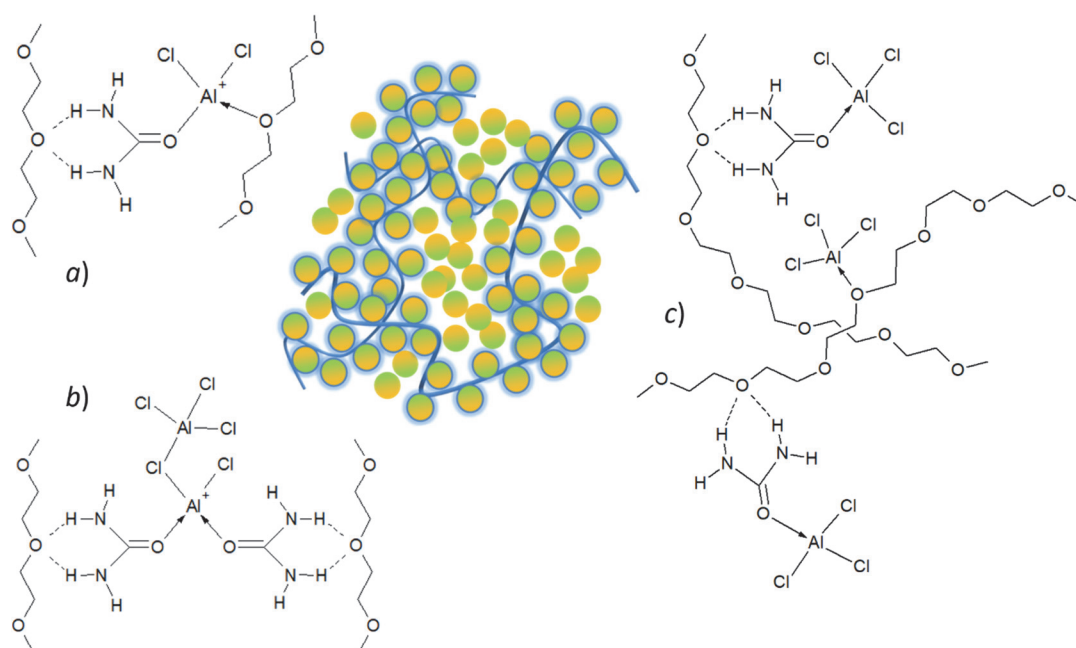


Figura 5.11. Esquema central: Estructura de un gel de PEO y U150. Dibujos circundantes: interacciones de a) modelo 2; b) modelo 3, y c) modelo 1 de la **figura 5.9**. Adaptado con permiso de *Chem. Sus. Chem.* **2020**. DOI: 10.1002/cssc.202001557. Copyright (c) 2020 John Wiley and Sons.

El dibujo central ilustra la posible conformación de las cadenas poliméricas (líneas azules) y sus enmarañamientos bloqueados por las fuertes interacciones con las especies del DES (círculos coloreados). Este esquema da idea de cómo las interacciones entre DES y PEO son capaces de bloquear los enmarañamientos y constreñir la cadena en diferentes y variadas conformaciones de enlace.

Las estructuras químicas circundantes al dibujo muestran algunas de las interacciones que tienen lugar basadas en los resultados computacionales ilustrados en las **figuras 5.7 y 5.9**. Las estructuras entrecruzadas a y b se forman a partir de los

cationes $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})]^+$ y $[\text{Al}_2\text{Cl}_5 \cdot (\text{urea})_2]^+$ respectivamente, a través de enlaces Al-O y enlaces de hidrógeno. La estructura c muestra las interacciones de especies neutras $[\text{AlCl}_3 \cdot (\text{urea})]$ y AlCl_3 con el polímero sin entrecruzamiento. De manera gráfica podemos apreciar el aspecto molecular de los geles de PEO, y confirmar nuestra hipótesis de que estas interacciones tienen la capacidad de bloquear estéricamente las cadenas de polímero enormemente enmarañadas debido a su peso molecular, impidiendo su relajación. Es decir, las interacciones mantienen los enmarañamientos a temperatura ambiente, pero cuando se aumenta la temperatura las interacciones se debilitan y las cadenas tienen de nuevo la suficiente movilidad para absorber una cantidad adicional de electrolito líquido.

Finalmente es interesante comparar la proposición estructural inicial, sin optimizar de la **figura 5.6**, con la **figura 5.11** que incluye todos los resultados obtenidos tras las simulaciones de DTU. Es posible encontrar similitudes entre lo propuesto en la **figura 5.6** y las **figuras 5.11 a) y 5.11 b)**, salvando las diferencias de optimización. En este último caso dos cadenas de polímero son entrecruzadas mediante enlaces de hidrógeno con dos moléculas de urea a través de la especie catiónica $[\text{Al}_2\text{Cl}_5 \cdot (\text{urea})_2]^+$. El posible entrecruzamiento a partir de los enlaces de hidrógeno ya se predijo en la **figura 5.6**, y ha sido confirmado en los estudios computacionales.

5. Caracterización estructural de electrolitos de PDMS.

A continuación se detalla el estudio conformacional de los geles obtenidos con PDMS. A través de la espectroscopia de infrarrojo es posible identificar qué átomos son los responsables de las interacciones en el caso del PDMS: silicio, u oxígeno como en el caso del PEO. En la **figura 5.12** se puede ver una región del espectro de los geles PDMS1-5/U150 y PDMS4-5/U150 junto al de PDMS y U150, concretamente entre 3600 y 2700 cm^{-1} .

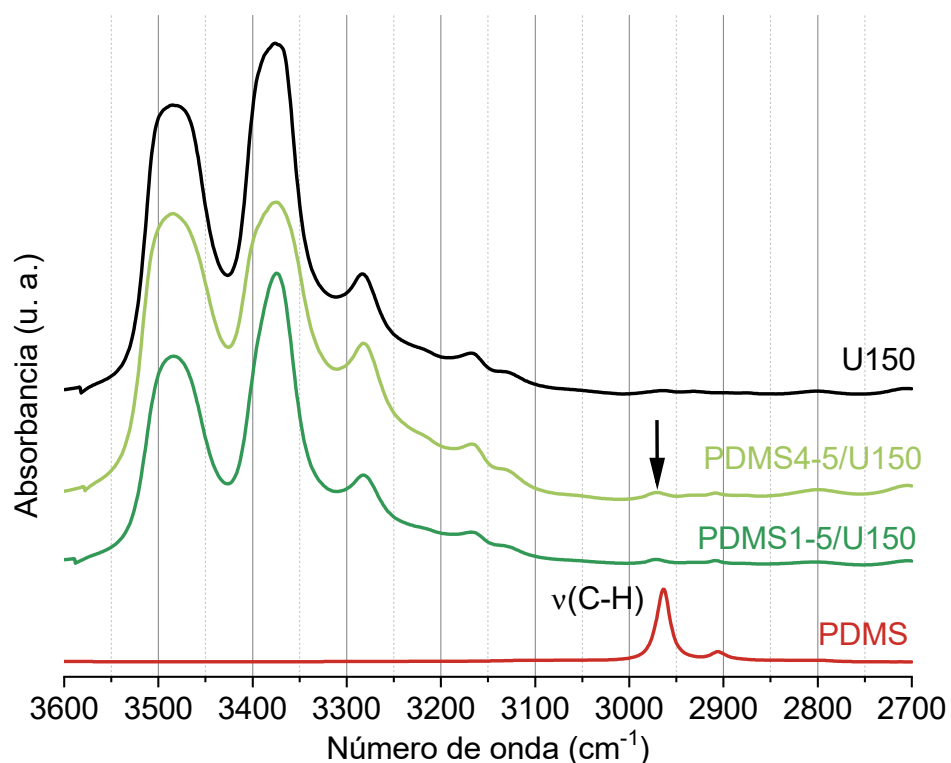


Figura 5.12. Espectros FT-IR de PDMS1-5/U150, PDMS4-5/U150, PDMS y U150 entre 3600 y 2700 cm^{-1} . Los colores verde y rojo indican la clasificación de la viscosidad de la **tabla 4.3**.

En esta zona del espectro no se aprecian grandes diferencias entre el modo de vibración $\nu(\text{C-H})^{23}$ del polímero asignado a la señal de 2961 cm^{-1} y la pequeña señal que se puede ver en los espectros de los electrolitos de PDMS-U150 (flecha negra).

En la **figura 5.13** está representada la región del espectro entre 1800 y 700 cm^{-1} . A pesar de que la concentración de polímero en los geles es de tan solo un 5 wt%, la deformación $\delta(\text{CH}_3)$ (flecha roja) asignada a 1260 cm^{-1} es claramente visible²³. También es posible ver el modo de vibración $\rho(\text{CH}_3)^{23}$ (flecha azul) asignado a la señal de 867 cm^{-1} .

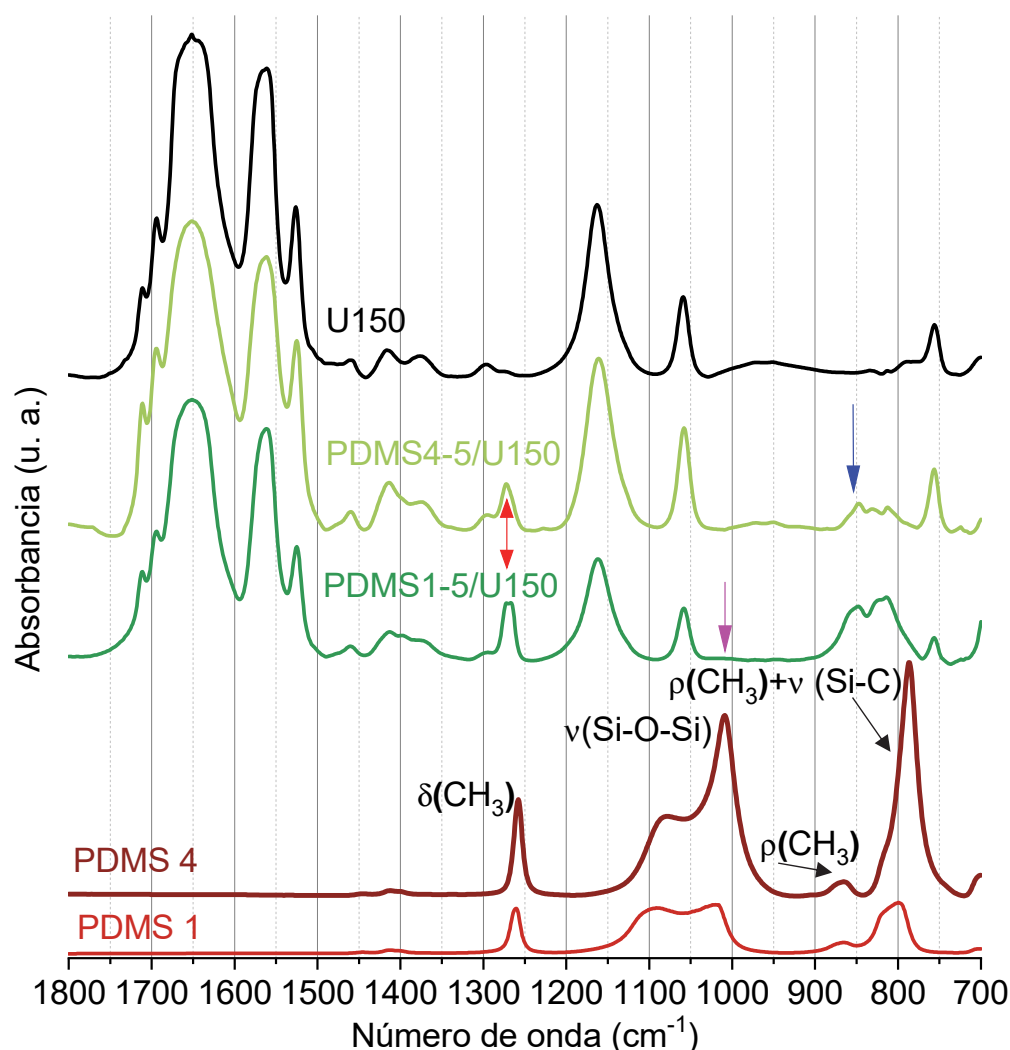


Figura 5.13. Espectros FT-IR de PDMS1-5/U150, PDMS4-5/U150, PDMS4, PDMS1 y U150 entre 1800 y 700 cm^{-1} . Los colores verde y rojo hacen referencia a la clasificación de la viscosidad descrita en la **tabla 4.3**.

Por el contrario, hay otras señales en las que está involucrado el enlace Si-C o Si-O, que no aparecen en los geles como la señal asignada a $\nu(\text{Si-O-Si})^{23}$ en 1010 cm^{-1} , señalada con la flecha de color rosa.

De la misma manera que ocurre en el espectro FT-IR de los geles de PEO, las bandas de esqueleto del polímero no aparecen en el espectro de los geles de PDMS en la región donde se encuentran en el polímero puro. Estas ausencias revelan la fuerte interacción que existe entre las especies de aluminio presentes en U150 y PDMS.

Las señales asignadas a modos de vibración asociados al grupo CH_3 , $\nu(\text{C-H})$, $\delta(\text{CH}_3)$ y $\rho(\text{CH}_3)$, aparecen desplazadas en los espectros de los geles. El modo de vibración $\nu(\text{C-H})$ ²⁴ pasa de 2961 cm^{-1} a 2972 cm^{-1} , y el modo de vibración $\delta(\text{CH}_3)$ ²⁴ también aparece a números de onda mayores: pasa de 1258 a 1272 cm^{-1} . Estas variaciones sugieren que la presencia de U150 refuerza el enlace de C-H. Tanto el refuerzo de los enlaces C-H como el desplazamiento de modos de vibración asignados al grupo CH_3 , y la desaparición de modos de vibración Si-C o Si-O nos lleva a pensar que es el silicio el que se comporta como aceptor de electrones.

En la región comprendida entre los números de onda de 1800 y 1300 cm^{-1} de los geles, se pueden ver las señales asignadas a modos de vibración del grupo NH_2 , y acoplamientos C=O con NH_2 , presentes en U150^{25,26}. Esta zona en concreto está exenta de señales del polímero, y no es posible encontrar grandes diferencias entre los electrolitos tipo gel y el electrolito líquido U150, por lo que sugiere que las especies iónicas no cambian su naturaleza.

Basándonos en las evidencias espectrales, todo parece indicar que las interacciones tienen lugar a través de los átomos de silicio en la cadena del polímero, que actúa como aceptor de electrones no enlazantes de los átomos de cloro presentes en las especies que forman U150. La pentacoordinación de silicio que se formaría a través del enlace dativo con los cloros de las especies cloroaluminadas de U150 está ampliamente descrita en la bibliografía^{27,28}, lo que ayuda a confirmar esta hipótesis. La **figura 5.14** muestra una propuesta de estructura de los electrolitos de PDMS donde se incorporan todas las conclusiones que se han podido establecer a partir de los espectros de FT-IR.

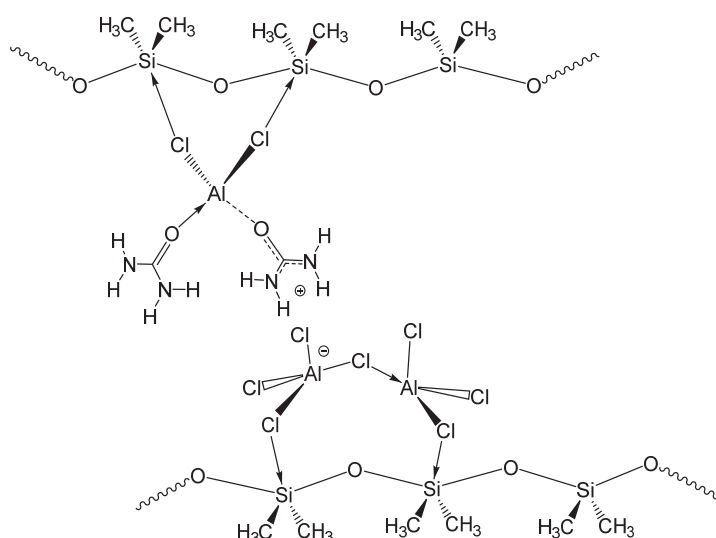


Figura 5.14. Propuesta de estructura de los electrolitos de PDMS con uralumina.

6. Caracterización estructural de electrolitos de PCL.

En la **figura 5.15** se puede ver la región entre 3600 y 2800 cm^{-1} de los espectros de infrarrojo de los geles de PCL con diferentes concentraciones de polímero, junto con el espectro del polímero puro, el del electrolito líquido U150 y el de urea.

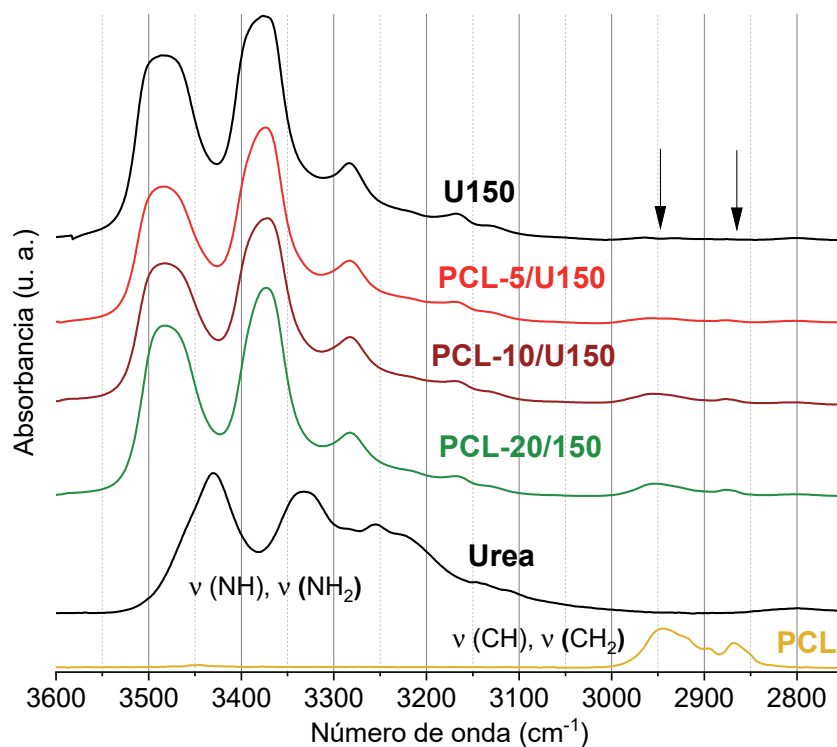


Figura 5.15. Espectros FT-IR de U150, urea, PCL, y los electrolitos PCL-5/U150, PCL-10/U150 y PCL-20/U150, entre 3600 y 2800 cm^{-1} . Los colores verde y rojo indican la clasificación de la viscosidad de la **tabla 4.4**.

Si analizamos los espectros de la **figura 5.15** es posible identificar la presencia de PCL en las mezclas al 5 wt%, las de menor concentración de polímero, a través de las señales de 2947 y 2869 cm^{-1} , asignadas al modo de vibración $\nu(\text{C-H})^{29}$ (flechas negras). Como ya se ha explicado en el capítulo 4, el polímero PCL se disuelve bien en U150, sin embargo no es posible obtener un gel hasta llegar a una fracción en peso de polímero relativamente alta (20 wt%), cuatro veces superior a la máxima cantidad que se puede disolver de PEO o PDMS en U150. Este hecho se ha atribuido, recordemos, a la menor concentración de grupos funcionales con capacidad para interaccionar, y a la menor longitud de las cadenas.

En la **figura 5.16** se puede ver la región entre 1800 y 1325 cm^{-1} de los espectros de urea, PCL, U150 y las muestras PCL-5/U150, PCL-10/U150 y PCL-20/U150,

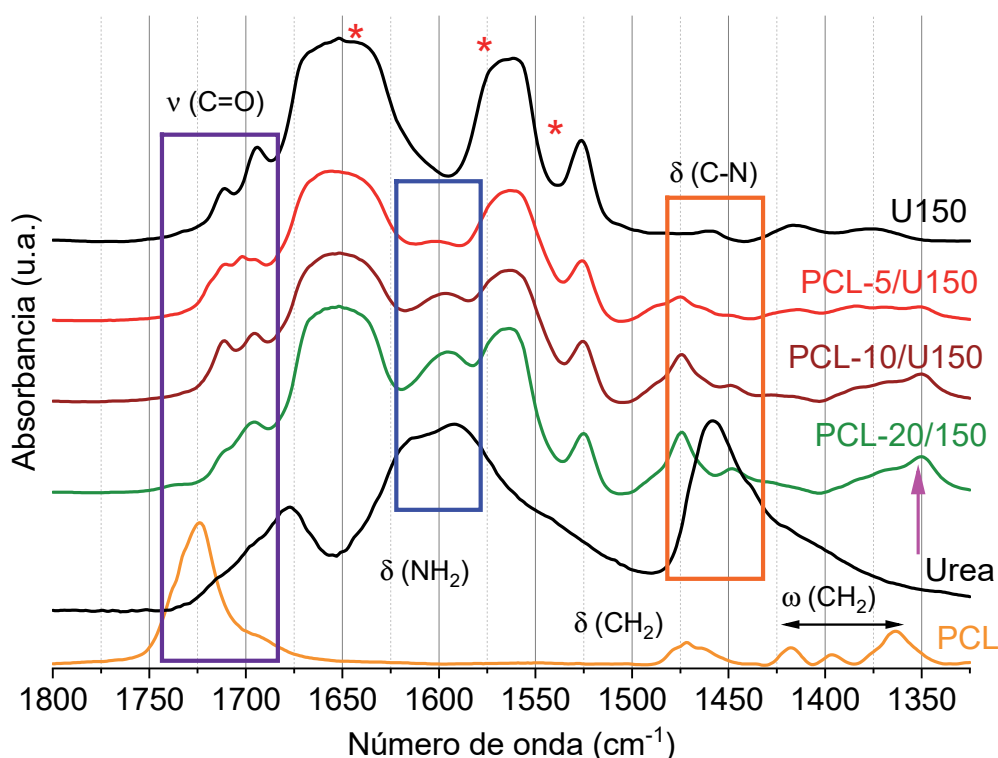


Figura 5.16. Espectros FT-IR de U150, urea, PCL, y las mezclas PCL-5/U150, PCL-10/U150 y PCL-20/U150, entre 1800 y 1325 cm^{-1} . Los colores verde y rojo indican la clasificación de la viscosidad de la **tabla 4.4**.

La señal en 1471 cm^{-1} asignada al modo de vibración $\delta(\text{CH}_2)^{29}$ en el espectro de PCL, nos indica de nuevo la presencia del polímero en los geles, ya que aumenta su

intensidad con la concentración de polímero en el electrolito. Otra evidencia de la presencia del polímero en los geles se puede ver en la región del espectro donde se asignan los modos de vibración $\omega(\text{CH}_2)$ ($1418\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$)³⁰. Entre ellas, la más intensa, que aparece a 1360 cm^{-1} en el espectro del polímero, se desplaza hacia menor número de onda, como señala la flecha rosa (1350 cm^{-1}), una evidencia clara de la interacción entre PCL y U150.

En la zona del espectro señalada con el recuadro morado podemos encontrar un modo de vibración importantísimo para confirmar la naturaleza de las interacciones PCL-U150: la señal en 1725 cm^{-1} está asignada al modo de vibración $\nu(\text{C=O})$ ²⁹. No es posible encontrar esta señal en los espectros de los geles, presumiblemente debido a que la participación de este grupo funcional en la interacción con las especies de uralumina desplaza esa banda a menores número de ondas, quedando enmascarado con las señales pertenecientes al DES en la zona de $1700\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$.

Llama mucho la atención la aparición de otras señales que se pueden identificar con modos de vibración de la molécula de urea. Por ejemplo la señal en 1595 cm^{-1} de los espectros de la **figura 5.16** (recuadro azul), cuya intensidad aumenta con la fracción molar de polímero. La aparición de esta señal lleva acompañada la aparición de otra señal en 1447 cm^{-1} , también asignada a la molécula de urea, y que también se puede ver en la **figura 5.16** (recuadro naranja). Si se compara el espectro del electrolito PCL-20/U150 (señaladas con los recuadros azul y naranja) con el espectro de urea, dichas señales se corresponden muy bien con dos modos de vibración característicos de esta molécula: $\delta(\text{NH}_2)$ ²⁶ en 1595 cm^{-1} , y $\nu(\text{C-N})$ ²⁶ en 1447 cm^{-1} . La aparición de estas bandas asignadas a la molécula de urea libre sugiere que el polímero PCL es capaz de desplazar a la urea de las especies aluminadas de U150. Es decir, es posible encontrar dos tipos de moléculas de urea en las mezclas de U150 y PCL: un tipo de ellas fuertemente asociada a las especies aluminadas (que se corresponde con las señales saturadas de U150 en la zona de $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ y que

se encuentran en el mismo desplazamiento en los geles) señaladas con asteriscos de color rojo en la **figura 5.16**, y otro tipo de urea libre cuyos modos de vibración se indican mediante el recuadro azul y naranja.

En la **figura 5.17** se puede ver la zona del espectro entre 1350 y 800 cm^{-1} de los espectros de las mezclas PCL-5/U150, PCL-10/U150 y PCL-20/U150, y de urea, PCL y U150. En esta zona del espectro están localizados modos de vibración $\nu(\text{C-O-C})$ y $\delta(\text{C-O-C})$ del grupo éster^{29,30}.

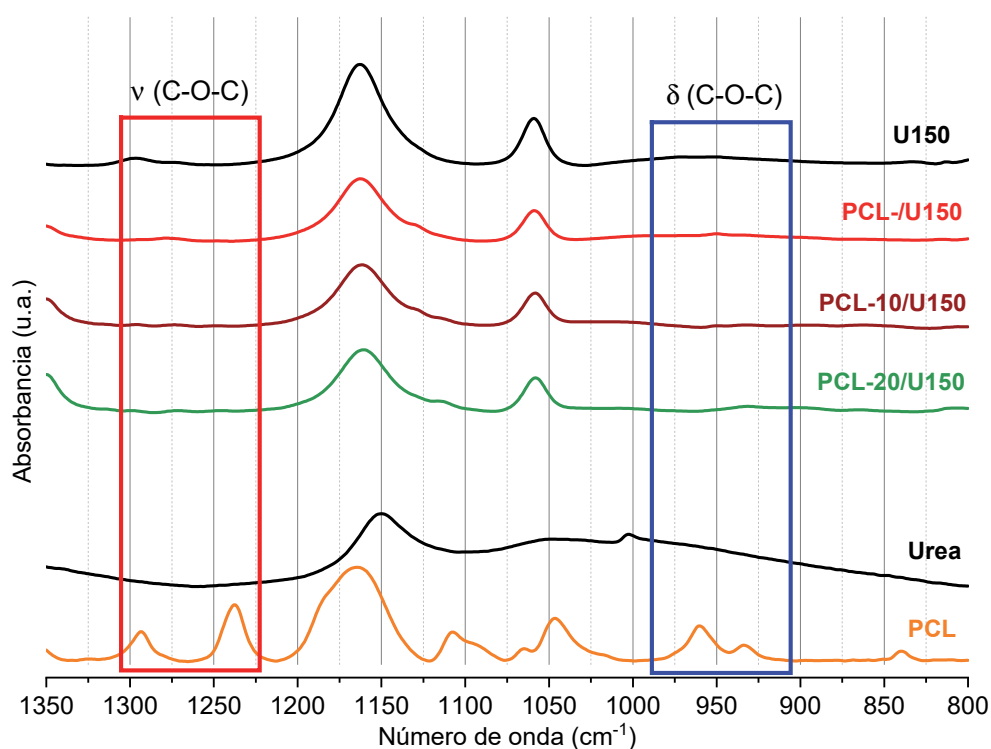


Figura 5.17. Espectros FT-IR de U150, urea, PCL, y los electrolitos PCL-5/U150, PCL-10/U150 y PCL-20/U150, entre 1350 y 800 cm^{-1} . Los colores verde y rojo indican la clasificación de la viscosidad de la **tabla 4.4**.

La ausencia de las bandas de 1293 y 1237 cm^{-1} , que son asignadas a $\nu(\text{C-O-C})$ ²⁹ del carbono éster en estado cristalino y amorfo respectivamente (recuadro rojo), es especialmente notable en los espectros de los geles. En la zona centrada en 950 cm^{-1} (recuadro azul) se puede ver lo mismo que en la zona de 1250 cm^{-1} . Se trata de alteraciones de modos de vibración del esqueleto del polímero que confirma las interacciones esperadas.

Este cúmulo de observaciones, y cambios en los modos de vibración relacionados con el grupo éster evidencian que las interacciones tienen lugar entre el oxígeno carbonílico del grupo éster y algunas especies presentes en U150. En la **figura 5.18** se muestra un esquema, basado en el estudio espectroscópico, de cómo podrían ser algunas de las interacciones que están presentes en las mezclas de PCL y U150.

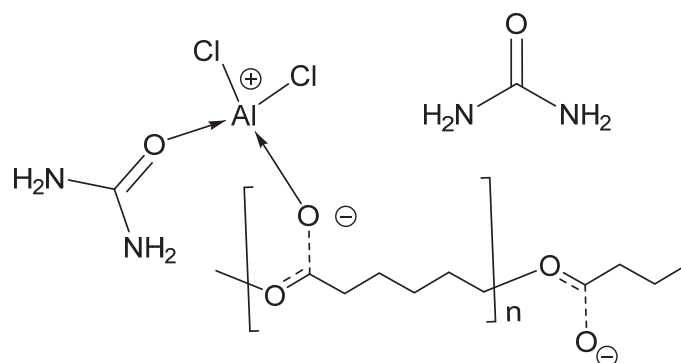


Figura 5.18. Propuesta de estructura de los electrolitos de PCL con uralumina.

El grupo éster del polímero interactúa mediante un enlace dativo con el aluminio de $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_2]^+$, y desplaza una de las ureas, lo que genera una nueva especie catiónica de formulación $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea}) \cdot (\text{PCL})]^+$. El enlace dativo que permite la formación de los geles modifica la distribución de cargas de grupo éster por resonancia de los electrones no enlazantes para estabilizar dicha interacción, y las cadenas disminuyen su movilidad por impedimentos debidos a estas interacciones.

Este análisis estructural nos permite comprender un poco mejor la actividad electroquímica de estos electrolitos de PCL, y por qué sufren una pérdida de propiedades electroquímicas aparentemente mayor comparados con los electrolitos de PEO o PDMS, detallada en el capítulo 4. Ahora podemos ver en la **figura 5.18** cómo el polímero tiene la capacidad de desplazar una molécula de urea de la especie catiónica original, o lo que es lo mismo, se integra en la formulación del catión aluminado. Esto tiene una consecuencia fundamental y es la transformación de un catión singular de bajo peso molecular, $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_2]^+$, en una especie catiónica compuesta de un polímero próximo a $10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ de peso molecular, algo que dificulta mucho el proceso

de difusión involucrado en el transporte iónico, lo que sin duda es responsable del descenso tanto de la conductividad como de la densidad de corriente de las muestras obtenidas con PCL. Este hecho imposibilita la aplicación práctica de los electrolitos de PCL, que necesitan una concentración de polímero $10 < [\text{PCL}] \text{ wt\%} < 20$ para adquirir una viscosidad alta. Este comportamiento podría existir también en los geles de PDMS o PEO de mayor concentración, 5 wt%, aunque sin duda en menor medida puesto que no hemos sido capaces de encontrar evidencias tan claras en los espectros de infrarrojo de los geles de ninguno de esos polímeros.

7. Resumen y conclusiones.

Se han analizado tanto la especiación de U150 como la estructura molecular de los geles de PEO, PDMS y PCL. Esto se ha llevado a cabo a través de espectroscopia vibracional de infrarrojo y Raman, ^{27}Al -RMN y la simulación computacional, gracias a la colaboración con el grupo *DTU Energy* de la Universidad de Dinamarca, pertenecientes al consorcio de Proyecto SALBAGE. En base a las observaciones espectrales y las simulaciones ha sido posible dibujar esquemas moleculares de los geles y mezclas, algo que ayuda a comprender mejor sus propiedades reológicas y electroquímicas. Las conclusiones que se pueden sacar son las siguientes:

- ✓ La gelificación de U150 con PEO se produce por el bloqueo de los enmarañamientos de las cadenas. Dichos bloqueos son consecuencia de enlaces de hidrógeno entre el oxígeno de la cadena de PEO y los grupos amina, o de interacciones ácido-base de Lewis a través de los orbitales vacantes de aluminio de diferentes especies de U150 y el oxígeno del polímero.
- ✓ Los enlaces de la unidad estructural de PEO adquieren múltiples conformaciones espaciales distintas de la *tgt* original del polímero puro a temperatura ambiente.

- ✓ En el caso de las interacciones del PDMS hay evidencias espectrales para decir que el silicio actúa como aceptor de enlaces, presumiblemente cedidos por los cloros de las especies cloroaluminadas de U150.
- ✓ En la obtención de los geles de PCL intervienen interacciones entre el oxígeno carbonílico del grupo éster y las especies iónicas cloroaluminadas de U150.
- ✓ El polímero PCL se incorpora a las especies aluminadas, desplazando una de las moléculas de urea del catión $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_2]^+$, lo que provoca el decrecimiento de las propiedades electroquímicas al afectar gravemente a la migración iónica involucrada.
- ✓ Las interacciones entre los pares electrónicos libres del átomo de oxígeno de las unidades repetitivas de óxido de etileno del polímero PEO mediante enlaces de hidrógeno con las aminas de urea, o con los orbitales *p* vacíos de los átomos de aluminio están energéticamente favorecidas. Este comportamiento sugiere que es posible obtener geles elastoméricos con otros electrolitos de aluminio de naturaleza química equivalente. Por ello, el procedimiento descrito en esta tesis puede ser una manera efectiva de producir familias de PGE de aluminio con propiedades reológicas modificables y buenas propiedades electroquímicas.

Referencias bibliográficas.

1. Abood, H. M. A.; Abbott, A. P.; Ballantyne, A. D.; Ryder, K. S. Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of $[\text{AlCl}_2 \cdot n\text{Amide}]^+ \text{AlCl}_4^-$ and comparison with imidazolium based systems. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3523-3525.
2. Hu, P.; Zhang, R.; Meng, X.; Liu, H.; Xu, C.; Liu, Z. Structural and Spectroscopic Characterizations of Amide- AlCl_3 -Based Ionic Liquid Analogues. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 2374-2380.
3. Zhu, G.; Angell, M.; Pan, C. J.; Lin, M. C.; Chen, H.; Huang, C. J.; Lin, J.; Achazi, A. J.; Kaghazchi, P.; Hwang, B. J.; Dai, H. Rechargeable aluminium batteries: effects of cations in ionic liquid electrolytes. *RSC Adv.* **2019**, 9, 11322-11330.
4. Angell, M.; Pan, C.-J.; Rong, Y.; Yuan, C.; Lin, M.-C.; Hwang, B.-J.; Dai, H. High Coulombic efficiency aluminum-ion battery using an AlCl_3 -urea ionic liquid analog electrolyte. *PNAS.* **2017**, 114, 834-839.
5. Chu, W.; Zhang, X.; Wang, J.; Zhao, S.; Liu, S.; Yu, H. A low-cost deep eutectic solvent electrolyte for rechargeable aluminium-sulfur battery. *Energy Storage Materials.* **2019**, 22, 418-423.
6. Abbott, A. P.; Al-Barzinjy, A. A.; Abbott, P. D.; Frisch, G.; Harris, R. C.; Hartley, J.; Ryder, K. S. Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 9047-9055.
7. Liu, C.; Chen, W.; Wu, Z.; Gao, B.; Hu, X.; Shi, Z.; Wang, Z. Density, viscosity and electrical conductivity of AlCl_3 -amide ionic liquid analogues. *J. Mol. Liq.* **2017**, 247, 57-63.
8. Coleman, F.; Srinivasan, G.; Swadźba-Kwaśny, M. Liquid Coordination Complexes Formed by the Heterolytic Cleavage of Metal Halides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12582-12586.
9. Lin, M.-C.; Gong, M.; Lu, B.; Wu, Y.; Wang, D. -Y.; Guan, M.; Angell, M.; Chen, C.; Yang, J.; Hwang, B. -J.; Dai, H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery. *Nature.* **2015**, 520, 324-328.
10. Abbott, A. P.; Harris, R. C.; Hsieh, Y. -T.; Ryder, K. S.; Sun, I. -W. Aluminium electrodeposition under ambient conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 14675.

11. Sun, X. -G.; Fang, Y.; Jiang, X.; Yoshii, K.; Tsuda, T.; Dai, S. Polymer gel electrolytes for application in aluminum deposition and rechargeable aluminum ion batteries. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 292-295.
12. Miguel, Á.; Fornari, R. P.; García, N.; Bhowmik, A.; Carrasco-Busturia, D.; García-Lastra, J. M.; Tiemblo, P. Understanding the Molecular Structure of the Elastic and Thermoreversible AlCl_3 : Urea/ Polyethylene Oxide Gel Electrolytes. *Chem Sus. Chem.* **2020**. DOI: 10.1002/cssc.202001557.
13. Papke, B. L.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F. Vibrational Spectroscopy and Structure of Polymer Electrolytes, Poly (Ethylene Oxide) Complexes of Alkali Metal Salts. *J. Phys. Chem. Solids.* **1981**, 42, 493-500.
14. Bergeron, C.; Perrier, E.; Potier, A.; Delmas, G. A. Study of the Deformation, Network, and Aging of Polyethylene Oxide Films by Infrared Spectroscopy and Calorimetric Measurements. *Int. J. Spectrosc.* **2012**, 2012.
15. Matsuura, H.; Miyazawa, T. Vibrational Analysis of Molten Poly (ethylene glycol). *J. Pol. Sci: Part A-2.* **1969**, 7, 1735-1744.
16. Horikoshi, K.; Hata, K.; Kawabata, N.; Ikawa, S. -I.; Konaka, S. Vibrational Spectra and Conformation of Poly (Ethylene Glycol) Complexed with Calcium and Magnesium Chlorides. *J. Molecular Struc.* **1990**, 239, 33-42.
17. Pavla, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. Introduction to Spectroscopy. 4th Ed **2009**. Brook/Cole. (Belmont, California, U.S.A.)
18. Miguel, Á.; García, N.; Tiemblo, P. Estructura conformacional de poli (óxido de etileno) de ultra alto peso molecular en compuestos de inclusión con urea. X Congreso de Jóvenes Investigadores en Polímeros. Burgos, Mayo 20-23, **2019**. Comunicación oral.
19. Edwards, S. F.; Vilgis, T. A. The tube model theory of rubber elasticity. *Reports on Progress in Physics.* **1988**, 51, 243-297.
20. Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931-967.

21. Chenite, A.; Brisse, F. Structure and conformational of poly (ethylene oxide), PEO, in the trigonal form of the PEO-urea complex at 173 K. *Macromolecules*. **1991**, *24*, 2221-2225.
22. Ryder, K. S., Zaleski, C., Efimov, I., Purnell, T. Room Temperature Chloroaluminate Deep Eutectic Solvents as an Electrolyte in Aluminium Rechargeable Batteries. ECS Meet. Abstr. **2019**, MA2019-02:959. DOI: 10.1149/ma2019-02/17/959].
23. Cai, D.; Neyer, A.; Kuckuk, R.; Heise, H. M. Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet-visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. *J. Mol. Struc.* **2010**, *976*, 274-281.
24. Bokobza, L.; Buffeteau, T.; Desbat, B. Mid and Near-Infrared Investigation of Molecular Orientation in Elastomeric Networks. *Appl. Spectros.* **2000**, *54*, 360-365.
25. Penland, R. B.; Mizushima, S.; Curran, C.; Quagliano, J. V. Infrared Absorption Spectra of Inorganic Coordination Complexes. X. Studies of Some Metal-Urea Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1575-1578.
26. Keuleers, R.; Desseyn, H.O.; Rousseau, B.; Van Alsenoy, C. Vibrational Analysis of Urea. *J. Phys. Chem. A*. **1999**, *103*, 4621-4630.
27. Helmer, B. J.; West, R. ²⁹Si NMR of Pentacoordinate Silicon Derivatives. *J. of Organometallic Chem.* **1983**, *251*, 295-298.
28. Horton, A. D. Unprecedented Coordination of a Si-Cl bond to a transition Metal: Synthesis and Structure of [rac-C₂H₄(idenyl)₂Zr{CH(SiMe₂Cl)(SiMe₃)}][Al₂Cl_{6.5}Me_{0.5}] Formed by Reversible Si-C bond activation. *Organometallics*. **1992**, *11*, 1993-1201.
29. Phillipson, K.; Hay, J. N.; Jenkins, M. J. Thermal analysis FTIR spectroscopy of poly (ε-caprolactone). *Thermochim. Acta*. **2014**, *595*, 74–82.
30. Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. 3rd Ed. **2001**. John Wiley & Sons Ltd. (West Sussex, England).

Capítulo 6

Formación de geles de acetamidinoalumina y poli (óxido de etileno)

Capítulo 6

1. Introducción.

La estrategia descrita en los capítulos anteriores para obtener PGEs de aluminio consiste en gelificar un electrolito líquido del tipo *Deep Eutectic Solvent*. El electrolito utilizado, denominado uralumina, es una mezcla de AlCl_3 y urea de relación molar 1,5:1 mayoritariamente. Entre sus puntos fuertes, descritos en la Introducción General, se pueden destacar que es barato, fácil de preparar, y usa un precursor inocuo como la urea. Sin embargo tiene una viscosidad de 120 cP a 40 °C, mucho mayor que la de otros electrolitos líquidos como el heptaclorodialuminato de 1-etil-3-metilimidazolio ($\text{EMIm} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_7$), con viscosidad de 9,79 cP a 40 °C¹. En consecuencia, la conductividad iónica de uralumina se ve perjudicada precisamente por esa mayor viscosidad.

Una de las conclusiones del capítulo 5 es que los geles se forman, en el caso de PEO en particular, por interacción de los oxígenos tipo éter de la cadena con los átomos de aluminio o con los hidrógenos amínicos de especies como $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_n]^+$ o Al_2Cl_7^- . Aunque la molécula que actúa como HDB (urea en este caso) cambie, las especies catiónicas tienen formulaciones equivalentes muchos otros electrolitos líquidos, por ejemplo el líquido $\text{EMIm} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_7$. Por lo tanto la estrategia

utilizada para obtener electrolitos tipo gel de aluminio que hemos llevado a cabo con uralumina, en principio, podría utilizarse para otros muchos electrolitos líquidos de naturaleza química similar.

Uno de los colaboradores dentro de proyecto SALBAGE, concretamente el grupo de investigación de la Universidad de Leicester, ha desarrollado un electrolito a partir de AlCl_3 y cloruro de acetamidinio. Este electrolito tiene una viscosidad menor que uralumina (80 cP a 40 °C) lo que hace que sea muy prometedor en cuanto a sus propiedades electroquímicas. En este capítulo se va a investigar cómo de sencilla es la adaptación de la estrategia utilizada para gelificar el electrolito líquido uralumina, a otros electrolitos líquidos de aluminio, todos pertenecientes a la familia de *Deep Eutectic Solvents* obtenidos a partir de la desproporción de la sal de aluminio AlCl_3 . A modo comparativo en la **figura 6.1** se pueden ver las moléculas de urea, acetamidina, cloruro de acetamidinio, junto al electrolito $\text{EMIm} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_7$.

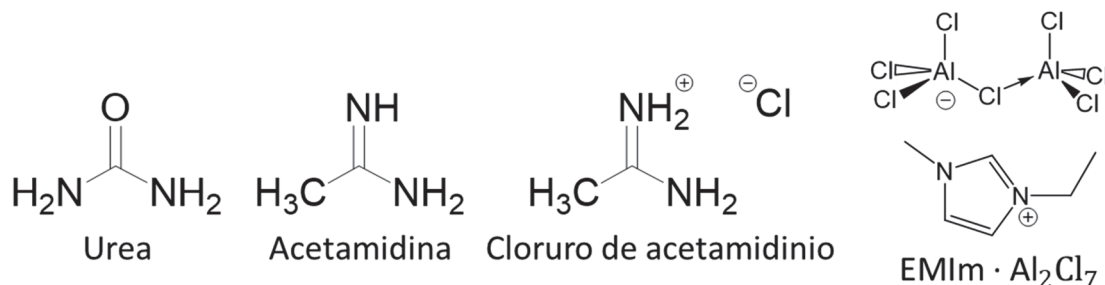


Figura 6.1. Representaciones de las moléculas de urea, acetamidina, cloruro de acetamidinio y heptaclorodialuminato de 1-etil-3-metilimidazolio ($\text{EMIm} \cdot \text{Al}_2\text{Cl}_7$).

El nuevo electrolito desarrollado en la Universidad de Leicester se denomina acetamidinoalumina 250 (AL250). Este nuevo electrolito está compuesto por una mezcla de la sal de aluminio AlCl_3 y cloruro de acetamidinio en composición molar 2,5:1 (AlCl_3 :acetamidinio). El cloruro de acetamidinio está compuesto por acetamidina estabilizada con cloruro de hidrógeno. El motivo de utilizar cloruro de acetamidinio en lugar de la molécula de acetamidina pura es por la inestabilidad de esta última a temperatura ambiente: se hidroliza con facilidad para dar acetamida y amoniaco².

Para terminar, es importante hacer una puntualización: no hay precedentes en la literatura donde se describan las características del DES obtenido a partir de cloruro de acetamidinio y AlCl_3 . Se trata por tanto de electrolitos de nuevo desarrollo no solo como gel electrolítico, sino también como electrolito líquido.

2. Parte experimental.

2.1. Materiales.

Los materiales fueron utilizados sin purificación adicional. Hidrocloruro de acetamidina 95 %, poli (óxido de etileno) (PEO) de distintos pesos moleculares: $M_w = 1 \times 10^5$, 9×10^5 , 50×10^5 y $80 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Sigma-Aldrich, San Luis, Misuri, EE.UU.). El electrolito líquido de composición AlCl_3 :acetamidina (2,5:1) (AL250) fue proporcionado por Scionix (Scionix Ltd., Londres, Reino Unido).

2.2. Preparación de los geles.

Para preparar los geles de PEO y AL250 se ha utilizado el mismo método, con las mismas condiciones de agitación y temperatura, descrito en el capítulo 1, utilizado para los geles de uralumina.

2.3. Caracterización.









Del mismo modo que con los electrolitos sólidos de U150, se ha utilizado el test del vaso invertido para evaluar las propiedades reológicas, y espectroscopia FT-IR para analizar la estructura molecular de los geles. Para evaluar las propiedades electroquímicas se ha utilizado espectroscopia de impedancias y voltametría cíclica. En definitiva, se ha realizado la misma caracterización, descrita en el capítulo 1, para los electrolitos PEO-AL250 que para los electrolitos PEO-U150.

3. Resultados.

3.1. Viscosidad de los geles de PEO y AL250.

En la **tabla 6.1** se pueden ver los geles preparados, la composición y características del polímero con los que se han obtenido. La viscosidad de las mismas, que se indica mediante tres colores: rojo para materiales que fluyen, naranja para materiales sólidos blandos con tiempos de fluencia > 10 s, y verde para materiales sólidos que no fluyen. Escaneando los códigos de la columna viscosidad y vídeos se puede ver el resultado del test del vaso invertido. En la última columna se encuentran los datos de conductividad iónica a temperatura ambiente. Todos los electrolitos han sido nombrados siguiendo la nomenclatura utilizada para los geles de U150 pero cambiando el acrónimo del DES: en este caso AL250.

Tabla 6.1. Geles de PEO con acetamidinoalumina 250. Composición de los geles, viscosidad y conductividad a temperatura ambiente.

Muestra	Polímero Mw (10^5 g·mol ⁻¹) wt%		Viscosidad y vídeos	σ (25 °C) (10^{-3} S·cm ⁻¹)
PEO1-5/AL250	1	5		3
PEO1-10/AL250	1	10		0,2
PEO9-5/AL250	9	5		3
PEO9-10/AL250	9	10		n.a.
PEO50-5/AL250	50	5		2
PEO50-10/AL250	50	10		0,6
PEO80-5/AL250	80	5		2
PEO80-10/AL250	80	10		n.a.

Se decide preparar el primer electrolito de PEO de peso molecular 10^5 g·mol⁻¹ y AL250 al 5 wt%, la máxima concentración de polímero capaz de disolver U150. A diferencia de U150, con AL250 es posible disolver perfectamente esa cantidad de polímero. En base a esto se incrementa la cantidad de polímero al doble (10 wt%), y es entonces cuando los geles están saturados, ya que algunos gránulos de polímero quedan en superficie. Por encima de este porcentaje en masa, no es posible disolver

todo el polímero y su concentración en el gel no está controlada. La primera diferencia que podemos destacar entre AL250 y U150 sobre la solubilidad de PEO es que es posible disolver más polímero en AL250.

El electrolito PEO1-5/AL250, preparado con PEO de $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y 5 wt% de concentración, fluye al voltear el vaso que lo contiene, como indica el color rojo de la **tabla 6.1**. El incremento de viscosidad no es suficiente para conferir un carácter sólido. Por su parte, el electrolito PEO1-10/AL250 no fluye inmediatamente, como indica el color naranja de la **tabla 6.1**, aunque tiene un carácter blando que hace que tras varios minutos comience a deformarse. Es un gel manejable, sin una deformación por estiramiento tan grande como la que presentan geles preparados a partir de PEO con mayor peso molecular.

El aumento de peso molecular del polímero está relacionado con una mayor rigidez y deformación a rotura de los materiales como ya se ha demostrado con los geles de U150. Es posible encontrar muchas similitudes entre el comportamiento de los geles PEO9-5/AL250 y PEO1-10/AL250, como por ejemplo que ninguno de los dos fluye de manera inmediata. El gel PEO9-5/AL250 es igualmente blando, no destaca por su dureza ni deformación a rotura. Podemos señalar en este punto la enorme versatilidad que tienen las propiedades de estos geles, ya que variando el porcentaje en peso y el peso molecular de PEO se pueden conseguir propiedades reológicas muy diferentes.

El gel PEO9-10/AL250 es más rígido y se pega con facilidad al fondo del vaso. No fluye y tiene una gran elongación a rotura. Por ello, parece marcar el límite a partir del cual los geles comienzan a ser incluidos en el grupo verde de la **tabla 6.1**.

Cuando se preparan geles con PEO de $50 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de peso molecular (tanto al 5 como al 10 wt%) se obtienen materiales rígidos, que no fluyen ni se deforman con facilidad. La muestra PEO50-5/AL250 tiene una gran elongación a rotura como el gel PEO9-10/AL250, aunque al mismo tiempo es más deformable, lo que permite sacarlo

del recipiente que lo contiene sin mucha dificultad. Cuando aumenta el porcentaje en peso, PEO50-10/AL250, el electrolito se vuelve muy rígido por lo que es complicado de manipular. Por otra parte, este comportamiento es muy positivo ya que convierte a estos electrolitos en materiales rígidos y tenaces, incrementando la seguridad de las baterías frente a un posible cortocircuito por impacto.

Se han preparado electrolitos aumentando aún más el peso molecular, con PEO de $80 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (el peso molecular más alto del que disponemos). Se hace muy difícil encontrar diferencias en el manejo con los PGE de $50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Parece que cuando el tamaño de las cadenas es tan grande, no es posible apreciar diferencias mecánicas o reológicas con experimentos cualitativos como los que se realizan en esta Tesis, entre geles preparados con distintos pesos moleculares. Así, las propiedades reológicas de PEO80-5/AL250 y PEO80-10/AL250 respectivamente recuerdan a los geles PEO50-5/AL250 y PEO50-10/AL250. Sin embargo, si se evaluara la viscoelasticidad de los mismos, presumiblemente sería posible encontrar diferencias en los módulos de almacenamiento y pérdida (G' y G'') que definen el comportamiento viscoelástico de los materiales. Por lo tanto, en base a estos resultados, tenemos acotada la concentración de polímero que da lugar a geles de distinta viscosidad con el electrolito AL250 (entre 5 y 10 wt%), para PEO con peso molecular $\geq 9 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3.2. Caracterización estructural por FT-IR.

En esta sección se analiza tanto la formación del DES AL250 como la conformación de PEO en los geles, con espectroscopia de infrarrojo. En la **figura 6.2** se pueden ver los espectros de infrarrojo de cloruro de acetamidinio junto con el del electrolito AL250 entre 3600 y 800 cm^{-1} .

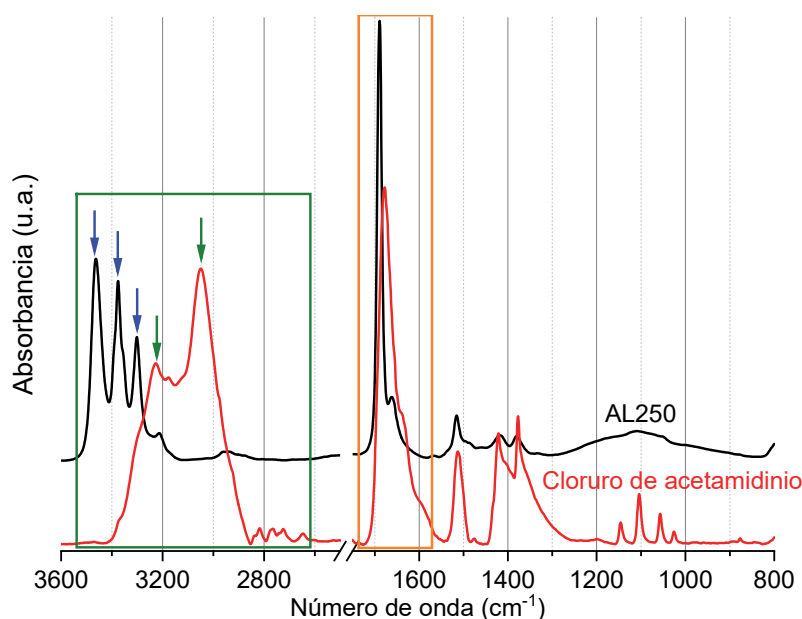


Figura 6.2. Comparación de los espectros de FT-IR de cloruro de acetamidinio y el DES AL250 entre 3600 y 800 cm^{-1} .

La zona del espectro asignada a los modos de vibración $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{C-H})$ ³, aproximadamente entre 3600 y 2600 cm^{-1} (recuadro verde), muestra diferencias notables entre el producto de partida, cloruro de acetamidinio, y el DES, cuando se añade AlCl_3 . De acuerdo con la bibliografía las señales en 3227 y 3048 cm^{-1} (flechas verdes) de cloruro de acetamidinio² se pueden asignar a los modos de vibración $\nu(\text{NH}_2)$ asimétrico y simétrico respectivamente. Estos mismos modos de vibración no se encuentran en el espectro de AL250. En su lugar vemos tres señales en 3463, 3375 y 3300 cm^{-1} (flechas azules). Es posible asignar las señales en 3463 y 3300 cm^{-1} a los modos de vibración $\nu(\text{NH}_2)$ ⁴ asimétrico y simétrico respectivamente, mientras que el modo de vibración en 3375 cm^{-1} puede ser asignado a $\nu(\text{N-H})$ ⁵ del grupo imina.

Hay otra diferencia entre ambos espectros en la señal que aparece en 1677 cm^{-1} (recuadro naranja). Esta señal es asignada, en el espectro de cloruro de acetamidinio, al enlace imina $\text{C}=\text{N}^2$. Cuando se añade AlCl_3 se desplaza a números de onda mayores (1689 cm^{-1}), lo que parece indicar que existe una interacción^{6,7} entre el nitrógeno imínico y la sal AlCl_3 , análoga a la que ocurría con el oxígeno carbonílico de la urea en uralumina.

En la **figura 6.3** se pueden ver los espectros de infrarrojo de todos los geles de concentración de PEO 5 wt%, entre 3600 y 700 cm^{-1} . Los colores rojo, naranja y verde se corresponden con la viscosidad líquida, gel blando y gel rígido que no fluye de la **tabla 6.1**.

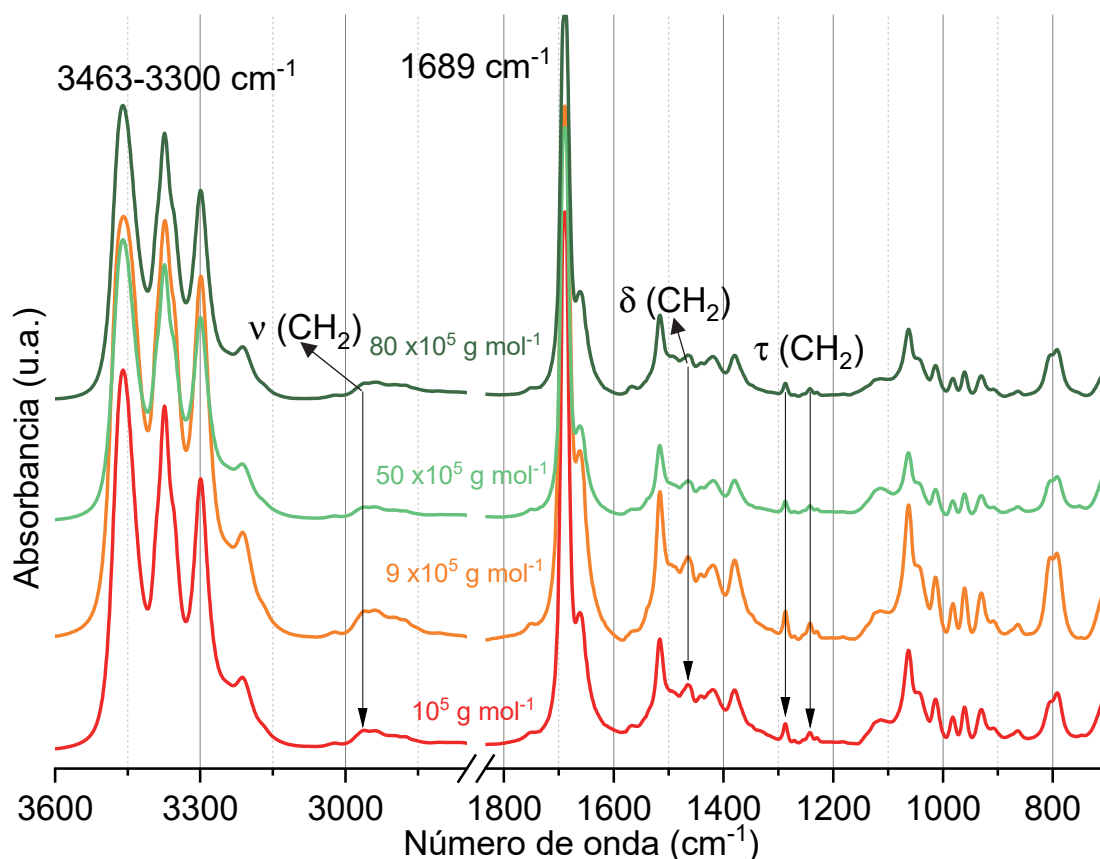


Figura 6.3. Comparación de los espectros de los geles PEOX-5/Al250, con PEO de diferente peso molecular, entre 3600 y 700 cm^{-1} . En verde los geles que no fluyen, en naranja el gel sólido blando y en rojo el electrolito fluido.

Si se comparan los espectros no es posible encontrar diferencias estructurales entre los geles conforme se aumenta el peso molecular del polímero. Pero, aunque a nivel molecular la estructura de todos ellos es equivalente (al menos en lo que respecta al espectro FT-IR), algunas características del polímero confieren al gel ciertas propiedades mecánicas como, por ejemplo, el aumento del módulo elástico a medida que aumenta la longitud de la cadena.

En la **figura 6.4** se puede ver el espectro de PEO50-5/AL250 y PEO50-10/AL250, junto al de PEO puro y AL250, entre 3600 y 700 cm^{-1} . De nuevo, los espectros en color verde hacen referencia a geles considerados rígidos en la **tabla 6.1**. Por su parte el color rojo indica el electrolito líquido.

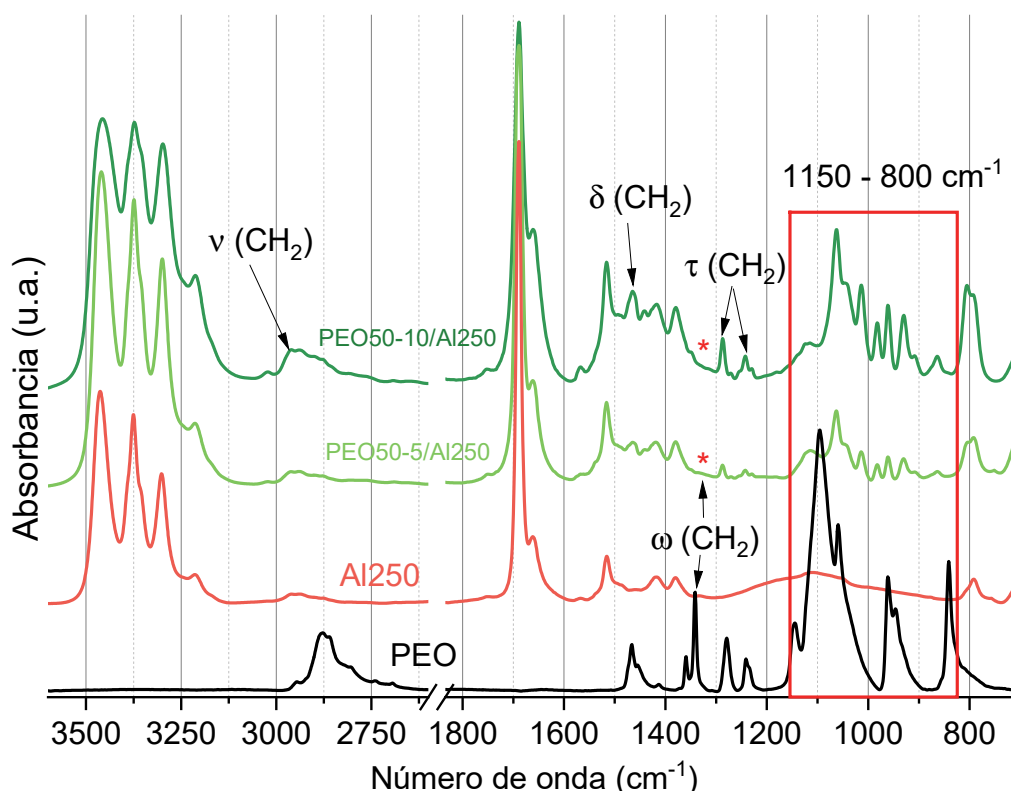


Figura 6.4. Espectros FT-IR de los geles PEO50-5/AL250 y PEO50-10/AL250, junto con el de PEO y AL250, entre 3600 y 700 cm^{-1} . En verde los geles rígidos y en rojo el electrolito líquido como se muestran en la **tabla 6.1**.

Las señales o conjuntos de señales más representativas del electrolito AL250, en la zona de 3463-3300 cm^{-1} y la señal de 1689 cm^{-1} , se mantienen inalteradas en ambos geles, PEO50-5/AL250 y PEO50-10/AL250 de la **figura 6.4**. Esto nos lleva a pensar que, aunque evidentemente se producen interacciones entre el polímero y las especies presentes en el medio, no se aprecian evidencias claras de que la adición del polímero modifique la composición del DES, como habíamos visto en los geles de PCL y U150 con la aparición de las bandas de urea.

En los espectros de los geles, además de señales características del electrolito líquido, es posible encontrar señales características del polímero, fáciles de identificar muchas de ellas porque su intensidad aumenta con la concentración de polímero. Algunos ejemplos de esta observación son los modos de vibración $\nu(\text{CH}_2)^8$ que se asignan a la señal de 2940 cm^{-1} , también los modos de vibración $\delta(\text{CH}_2)^8$ asignados en 1464 cm^{-1} , o los $\tau(\text{CH}_2)^8$ asignados en 1287 y 1242 cm^{-1} , que están señalados en la **figuras 6.3 y 6.4**.

Es importante remarcar que comparativamente encontramos muchas similitudes estructurales entre los geles obtenidos a partir de U150 y los geles de AL250 en lo que se refiere a la estructura del PEO en el gel. Una de estas similitudes es la desaparición de las señales que se asignan a los modos de vibración $\omega(\text{CH}_2)^8$, señales entre 1400 y 1300 cm^{-1} , y que está señalado con asteriscos rojos en la **figura 6.4**.

El espectro de AL250, como el de U150, no presenta bandas en la región comprendida entre 1200 y 750 cm^{-1} (recuadro rojo), salvo cerca de 800 cm^{-1} donde se puede intuir una señal asignada a $\delta(\text{NH})$ (791 cm^{-1})⁹. Por lo tanto las señales que encontramos en los geles en esta zona espectral se asignan al polímero, máxime cuando se observa cómo aumenta su intensidad con la concentración del mismo (recuadro rojo en la **figura 6.4**).

Cuando se compara el espectro del polímero con el de los geles, igual que ocurría con U150, encontramos numerosas bandas en la zona de 1075 a 850 cm^{-1} que, como se explicó en los capítulos 4 y 5, se atribuyen a modos de vibración del esqueleto de la cadena de PEO, bloqueada por la interacción con el medio iónico. Como puede verse en la **figura 6.4**, el espectro de PEO en esta zona presenta bandas centradas aproximadamente en 1100 cm^{-1} , que ya se ha visto que se asignan a modos de vibración $\delta(\text{C-C})$, $\delta(\text{C-O})$, y $\delta(\text{C-O-C})$ para la conformación *tg*⁸. Por su parte las nuevas bandas son las mismas en los geles preparados con AL250 que en los geles

preparados con U150, lo que corrobora su asignación a modos de vibración del esqueleto de PEO.

Por lo tanto, basándonos en lo observado en los espectros FT-IR, destacamos en este punto que la estructura conformacional del polímero es muy similar cuando forma geles con U150 que cuando los forma con AL250. A pesar de que no tiene carbonilos, la molécula de acetamidina tiene un comportamiento análogo al que tiene la urea gracias al carácter base de Lewis que le confieren los pares electrónicos no enlazantes del grupo imida. Por otro lado, aunque solo tenga un grupo amina para interaccionar en lugar de dos como la urea (ver **figura 6.1**), la acetamidina sigue teniendo la habilidad para formar geles, interaccionar fuertemente con el polímero y bloquear los enmarañamientos de las cadenas de polímero, dando lugar así a geles elásticos.

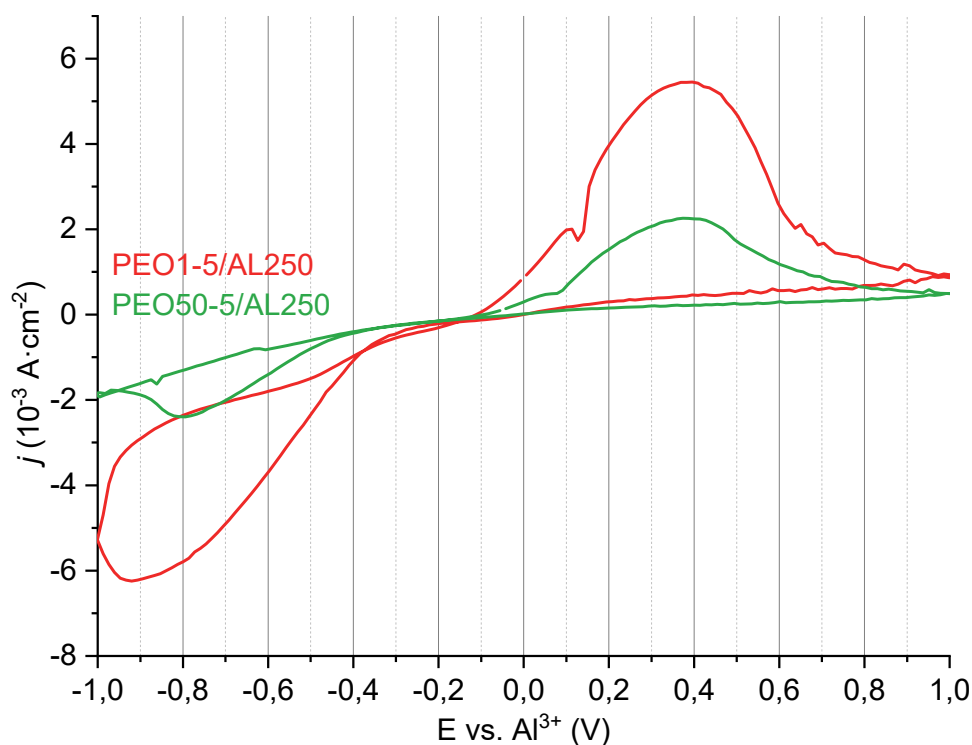
3.3. Caracterización electroquímica de los geles.

Se han realizado voltametrías cíclicas de los geles para comprobar si siguen teniendo la habilidad de electrodepositar aluminio de manera reversible. En la **tabla 6.2** se puede ver la densidad de corriente a -0,8 V de todos los geles y la conductividad iónica, cuyo valor a 25 °C está incluido en la última columna de la **tabla 6.1**.

Tabla 6.2. Densidad de corriente y conductividad iónica a 25 °C de los geles de PEO y AL250.

Electrolito	$J @ -0,8 \text{ V}$ ($10^{-3} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$\sigma (25 \text{ }^{\circ}\text{C})$ ($10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
PEO1-5/AL250	4,9	3
PEO1-10/AL250	0,1	0,2
PEO9-5/AL250	3,2	3
PEO9-10/AL250	n.a.	n.a.
PEO50-5/AL250	2,3	2
PEO50-10/AL250	0,4	0,6
PEO80-5/AL250	4,4	2
PEO80-10/AL250	n.a.	n.a.

Los resultados parecen indicar que al duplicar la concentración de polímero para obtener el gel se produce un decrecimiento en la conductividad en torno a un orden de magnitud para PEO de $10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, y de tres veces para PEO de $50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Algo similar ocurre con la densidad de corriente. En la **figura 6.5** se pueden ver las voltametrías cíclicas de los geles PEO1-5/AL250 y PEO50-5/AL250 (ciclo 20).

**Figura 6.5.** Voltametrías cíclicas de los geles PEO1-5/AL250 y PEO50-5/AL250 (ciclo 20). Los colores hacen referencia a la viscosidad de la **tabla 6.1**.

Si se compara la actividad electroquímica de los dos electrolitos de la **figura 6.5** al variar el peso molecular del polímero, el resultado es un descenso de la densidad de corriente de más de un 50 % entre el que está clasificado con el color verde, gel rígido (voltametría verde de la **figura 6.5**) y el que es líquido (voltametría roja) ($4,9 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para PEO1-5/AL250, y $2,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ para PEO50-5/AL250 @ $-0,8\text{V}$).

También se compara qué efecto tiene el incremento en la cantidad de polímero en las propiedades electroquímicas de estos geles. En la **figura 6.6** se pueden ver las voltametrías cíclicas de los geles preparados con PEO de peso molecular $50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

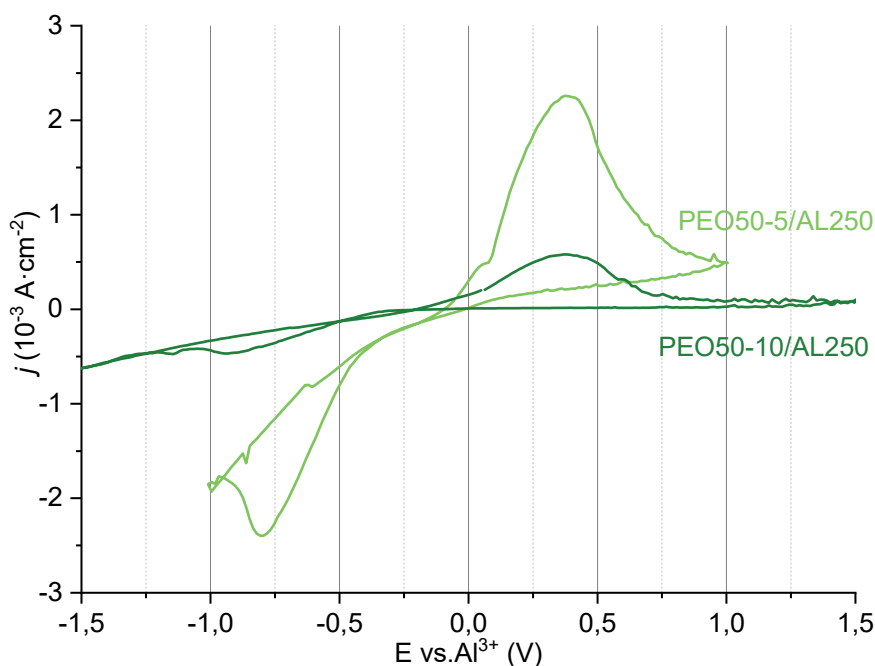


Figura 6.6. Voltametrías cíclicas de los geles PEO50-5/AL250 y PEO50-10/AL250 (ciclo 20). Los colores se corresponden con la columna de viscosidades de la **tabla 6.1**.

Los geles PEO50-5/AL250 y PEO50-10/AL250 son geles de carácter rígido como indica el color verde, y el comportamiento que podemos observar a partir de los datos de la **tabla 6.2** es que el incremento en la cantidad de polímero provoca una disminución tanto de la densidad de corriente como de la conductividad. En el caso de la densidad de corriente, como se ve en la **figura 6.6**, la disminución es de 2,3 frente a $0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ para $-0,8\text{V}$ (aproximadamente un 80 %).

Los datos proporcionados por la electroquímica de estos geles son tremendamente interesantes desde el punto de vista práctico. Como se vio en el apartado de las propiedades mecánicas es posible regular a demanda las propiedades mecánicas jugando tanto con la cantidad de polímero como con el peso molecular de los mismos, ya que con PEO hay un amplio catálogo de pesos moleculares de grado ultra alto.

Sin embargo, como se ha visto en la **figura 6.6**, cuando se llega al límite máximo de polímero que admite este DES (10 wt%), el descenso de la densidad de corriente es muy acusado. Por lo tanto si se requieren materiales con un bajo índice de fluidez y con una gran elongación a rotura, es preferible variar el peso molecular del polímero para evitar tener que aumentar la cantidad del mismo, y en consecuencia mantener un equilibrio entre la ganancia de viscosidad y unas propiedades electroquímicas aceptables.

En la **figura 6.7** se pueden ver las voltametrías cíclicas de los geles obtenidos con PEO de peso molecular $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

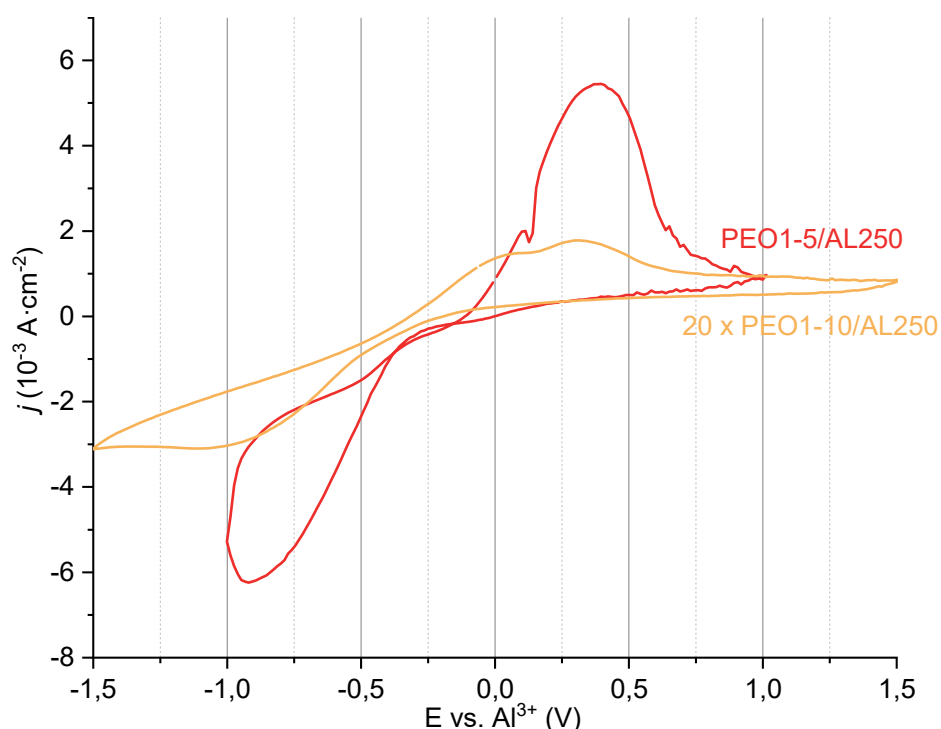


Figura 6.7. Voltametrías cíclicas de los geles PEO1-5/AL250 y PEO1-10/AL250 aumentada 20 veces (ciclo 20). Los colores se corresponden con la columna de viscosidades de la **tabla 6.1**.

La **figura 6.7** nos permite evaluar la pérdida de las propiedades electroquímicas cuando se incrementa la cantidad de PEO1. En el caso de la **figura 6.6**, el incremento de la concentración de polímero induce un incremento de viscosidad entre dos geles sólidos que no fluyen, son materiales rígidos y con gran elongación a rotura. Por el contrario el incremento de la concentración de polímero, en el caso de PEO $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**figura 6.7**), nos permite pasar de un electrolito fluido (como indica el color rojo), a otro electrolito con carácter de gel blando (color naranja).

A partir de las curvas de la **figura 6.7** se calcula el descenso de la densidad de corriente en casi un 98% ($4,9 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ @ $-0,8 \text{ V}$ para PEO1-5/AL250, y aproximadamente $0,1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ para PEO1-10/AL250) cuando se pasa de un 5 wt% a un 10 wt% con PEO de $\text{Mw} = 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Este decrecimiento es mayor del que se observa en la **figura 6.6**, donde se comparan geles de 5 y 10 wt% pero de PEO de $\text{Mw} = 50 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Es importante remarcar que algunos datos de la caracterización electroquímica tienen un comportamiento distinto del esperado. En la **figura 6.8** se puede ver la densidad de corriente de los geles de formulación PEOX-5/Al250, es decir, con 5 wt% de concentración del polímero.

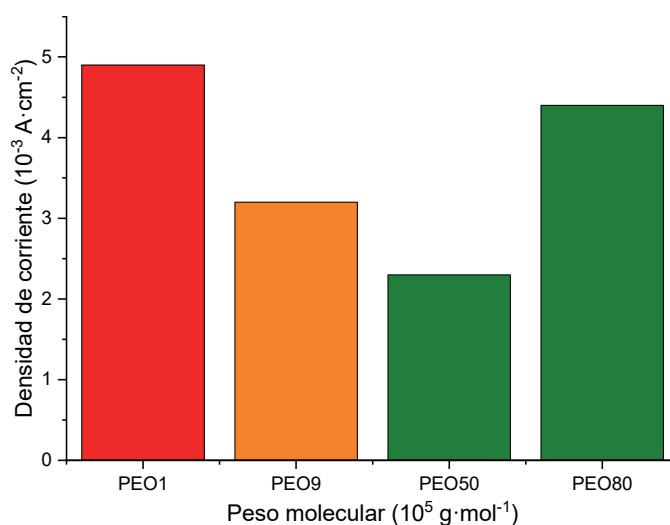


Figura 6.8. Comparación de la densidad de corriente de los geles PEOX-5/Al250, con 5 wt% de concentración de polímero. Los colores se corresponden con la clasificación de la viscosidad de la **tabla 6.1**.

El electrolito PEO80-5/AL250 presenta unos valores tanto de densidad de corriente como de conductividad similares a los de PEO1-5/AL250. No pudiendo encontrar en estos momentos una explicación a este hecho, pensamos que puede atribuirse a problemas experimentales, como por ejemplo una mala miscibilidad de AL250 y PEO o por irregularidades en el espesor del electrolito en las celdas.

4. Resumen y conclusiones.

Se han preparado geles a partir de PEO de ultra alto peso molecular, y el electrolito líquido tipo DES acetamidinoalumina 250 (AL250) de manera análoga a los geles obtenidos a partir de U150, estudiados en capítulos anteriores. Se ha evaluado su reología y propiedades electroquímicas, así como su estructura mediante espectroscopia de infrarrojo. A partir de los resultados obtenidos es posible extraer las siguientes conclusiones:

- ✓ El electrolito AL250 permite preparar geles con PEO de peso molecular ultra alto de concentración entre 5 y 10 wt%. La mayor solubilidad de PEO en AL250 permite disolver hasta un 10 wt%.
- ✓ La variación del peso molecular de PEO ($M_w > 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) junto con la variación de la concentración de polímero ($5 < \text{wt}\% < 10$), permite obtener electrolitos sólidos tipo gel con propiedades mecánicas a demanda.
- ✓ Son necesarios pesos moleculares muy elevados ($\text{PEO} \geq 9 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) para observar comportamiento elastomérico en los electrolitos, probablemente provocado por la menor viscosidad inicial de Al250.
- ✓ A nivel estructural, tanto en los geles de PEO obtenidos tanto con AL250 como con U150, las cadenas del polímero adoptan una estructura muy similar.
- ✓ Los geles tienen la habilidad de electrodepositar de manera reversible aluminio. Para el caso de los geles de Al250, la disminución de las propiedades electroquímicas es menor cuando se varía la concentración de PEO de muy alto peso molecular.

Referencias bibliográficas.

1. Zheng, Y.; Zheng, Y.; Wang, Q.; Wang, Z.; Tian, D. Density and Viscosity of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Heptachlorodialuminate and Tetrachloroaluminate Ionic Liquids. *J. Chem. Eng. Data*. **2017**, 62, 4006-4014.
2. Davies, M.; Parsons, A. E. Infra-Red Spectrum and Structure of Acetamidine and the Acetamidinium Ion. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*. **1959**, 20, 34-41.
3. Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. **1975**, London, England, Academic Press Inc.
4. Conley, R T. *Infrared Spectroscopy*. **1976**. Boston, Massachussets, Allin and Bacon Inc.
5. Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*. **2001**. West Sussex, England, John Wiley & Sons Ltd.
6. Tomita, T.; Sjøgren, C. E.; Klæboe, P.; Papatheodorou, G. N.; Rytter, E. High-Temperature Infrared and Raman Spectra of Aluminium Chloride Dimer and Monomer in the Vapour Phase. *J. Raman Spec.* **1983**, 14, 415-425.
7. Beattie, J.K.; De Bruyn, H. Infrared spectra of solid aluminium chloride and bromide. *Vibr. Spec.* **1995**, 8, 461-463.
8. Papke, B. L.; Ratner, M. A.; Shriver, D. F. Vibrational Spectroscopy and Structure of Polymer Electrolytes, Poly (ethylene oxide) complexes of Alkali Metal Salts. *J. Phys. Chem. Solids*. **1981**, 42, 493-500.
9. Gonzalez, A. I.; Mó, O.; Yáñez, M.; León, E.; Tortajada, J.; Morizur, J. P.; Leito, I.; Maria, P.-C.; Gal, J. F. Basicity of Acetamidine. Experimental and Theoretical Study. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 10490-10496.

Conclusiones Generales

Conclusiones Generales

La conclusión principal que se puede extraer de esta investigación es que es posible preparar electrolitos poliméricos tipo gel a partir de DES cloroaluminados, y que estos geles tienen la habilidad de electrodepositar aluminio de manera reversible.

En los apartados finales de cada capítulo se encuentran las conclusiones obtenidas a lo largo de la investigación desarrollada en esta tesis doctoral. A continuación se resumen todas ellas:

- Con el fin de obtener electrolitos tipo gel de aluminio, se desarrolló una metodología en 2 pasos (*Método en 2 pasos*) que permite preparar membranas con separación de fase inducida, entre fases ricas en polímero y fases ricas en electrolito líquido. Este método es compatible con el trabajo en una *glove box*, necesario para ser implementado en electrolitos de aluminio. Este método permite alcanzar conductividades algo superiores a las de membranas de composición similar pero obtenidas por extrusión directa de sus componentes, cuando se trabaja con electrolitos de litio basados en líquidos iónicos. A pesar de los buenos resultados obtenidos con litio, no fue posible implementar este método en la preparación de electrolitos de

aluminio. Sin embargo, este estudio ha abierto una nueva línea de investigación en el grupo dedicada al estudio de membranas con separación de fase inducida.

- Para obtener geles con electrolitos de aluminio el método que ha funcionado consiste en la mezcla directa de sus componentes. Más concretamente, el método que mejor resultado de mezcla ha permitido obtener consiste en mezclar el polímero con el electrolito líquido de aluminio, para después inducir térmicamente la movilidad de las cadenas que permita una mezcla íntima a nivel molecular. Para ello se eleva la temperatura de la mezcla por encima de T_g y/o T_m (dependiendo de si se trata de polímeros amorfos o semicristalinos), pero sin acercarse a la temperatura de descomposición del electrolito líquido.

- Los polímeros utilizados tienen que tener grupos funcionales con propiedades ácido-base de Lewis, es decir, con electrones no enlazantes u orbitales vacantes, para poder obtener los geles. La capacidad de interacción de los polímeros es un factor muy importante a la hora de preparar geles con disolventes eutécticos profundos de formulación AlCl_3 :urea de composición molar 1,5:1 (uralumina).

- Se han utilizado polímeros de peso molecular ultra alto, lo que permite incrementar las propiedades viscoelásticas de un gel con cantidades muy bajas de polímero, debido a los enmarañamientos que se forman entre las cadenas. La estrategia de utilizar polímeros de peso molecular ultra alto es muy efectiva a la hora de obtener geles con mezclas eutécticas de composición AlCl_3 :urea y AlCl_3 :acetamidina (ambas con relación molar de AlCl_3 /base > 1). Los polímeros de peso molecular ultra alto estudiados permiten obtener materiales con una gran viscosidad, de apariencia casi sólida, con como máximo 5 wt% de polímero para los DES AlCl_3 :urea y 10 wt% para los DES AlCl_3 :acetamidina.

- Variando la cantidad de polímero y su peso molecular es posible obtener mezclas de diferentes grados de viscosidad clasificando los geles en tres tipos: geles

rígidos, geles blandos y líquidos. Los geles blandos no fluyen inmediatamente, sino que tras varios segundos ($t > 10$ seg) se puede observar cierta deformación debida a su propio peso cuando se encuentran boca abajo (test del vaso invertido). Estos geles blandos muestran un equilibrio muy interesante de propiedades reológicas y electroquímicas.

- Entre todos los polímeros que se analizaron, PEO, PDMS y PCL, son los que demuestran tener mejor capacidad de interacción con las mezclas eutécticas usadas.

- Los geles de PEO con uralumina con una concentración de polímero entre 1 y 5 wt%, son elásticos, no fluyen y algunas composiciones mantienen el 80 % tanto de la conductividad iónica a temperatura ambiente como de la densidad de corriente original.

- Los geles de PDMS con uralumina no son elásticos, sino que tienen una textura similar a la de un gel untado, y presentan propiedades electroquímicas muy similares a las de los electrolitos de PEO.

- En cuanto a PCL, su bajo peso molecular en comparación con PEO y PDMS, y la menor concentración de puntos de interacción en las cadenas, hacen que sea necesario hasta cuatro veces más de polímero (en peso) para obtener un gel con uralumina. Este hecho provoca un decrecimiento de las propiedades electroquímicas tan grande que hace inviable la utilización de estos geles como electrolitos en la práctica. Esta gran pérdida de propiedades está relacionada con que este polímero modifica especialmente la formulación de las especies que constituyen el DES. Mediante espectroscopia de infrarrojo se puede identificar urea libre en los espectros de estos geles, sin estar enlazada a los cationes. Esto se debe a que las cadenas de PCL, de peso molecular próximo a $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, desplazan a la urea para entrar a formar parte de la formulación del DES, que dificulta mucho los procesos de difusión iónica involucrados en las reacciones electroquímicas.

- Se ha examinado una gran cantidad de polímeros que no presentan miscibilidad con el electrolito U150. Entre estos polímeros se encuentran SEBS, PVAc, EVA, PMMA, o P(BM-co-MMA). El análisis de por qué estos polímeros no se disuelven o interaccionen nos ha permitido entender qué requisitos necesita tener un polímero para generar geles electrolíticos con U150. Para que un polímero sea soluble es requisito indispensable que este tenga grupos con capacidad de interaccionar con las especies ácidas aniónicas Al_2Cl_7^- o catiónicas $[\text{AlCl}_2 \cdot (\text{urea})_2]^+$. Además, esos grupos a través de los que se produce la interacción, tienen que estar en la cadena principal, ya que los impedimentos estéricos ocasionados por los sustituyentes o la geometría de los orbitales con electrones desapareados afectan a la eficiencia de las disoluciones. También es necesario que la temperatura de transición vítrea, o la temperatura de fusión en el caso de polímeros semicristalinos, se encuentre por debajo de la temperatura de mezclado. En el caso de uralumina, 70 °C se ha seleccionado como temperatura de mezclado para no aproximarnos a la temperatura de descomposición del disolvente eutéctico profundo que se encuentra en 120 °C. Por el contrario, el tamaño de partícula del polímero, en caso de ser sólido a temperatura ambiente, no es un factor muy influyente siempre que se trabaje con tamaños de partícula $<1000 \mu\text{m}$.

Conocer los polímeros inmiscibles en el electrolito puede ser muy útil de cara a la obtención de una batería. Un problema al que se enfrentan las baterías es el *capacity fading* por disolución del cátodo en el electrolito. La reducción de la capacidad (*capacity fading*) tras varios ciclos de carga podría ser minimizada si se investigara el papel de algunos de estos materiales incapaces de formar geles como aglutinantes para el material con el que se obtiene el cátodo.

- También se han preparado geles de PEO con el disolvente eutéctico profundo cloroaluminado AlCl_3 :acetamidina de composición molar 2,5:1 (acetamidoalumina).

El polímero adopta la misma conformación en estos geles que la que adopta en los geles de AlCl_3 :urea.

- Utilizando técnicas espectroscópicas y simulación computacional ha sido posible elucidar las estructuras de los geles de PEO, PDMS y PCL. Además la simulación computacional permite comprender la naturaleza iónica de uralumina, así como comprender las interacciones entre PEO y DES. También ha sido posible confirmar y comprender el mecanismo por el cual la adición de polímeros con naturaleza base de Lewis al DES modifica la especiación del mismo, lo cual tiene consecuencias en sus propiedades electroquímicas.

- Especies como Al_2Cl_7^- intervienen en la solubilización de polímeros como PEO en disolventes eutécticos profundos cloroaluminados. Este tipo de especies iónicas están presentes en muchos otros electrolitos líquidos a parte de uralumina o acetamidinoalumina, por ejemplo el electrolitos de composición AlCl_3 y cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (AlCl_3 :EMImCl), con los que también sería posible preparar geles como los descritos en esta tesis.

Publicaciones derivadas de esta tesis.

Miguel, Á.; González, F.; Gregorio, V.; García, N.; Tiemblo, P. Solvent-Free Procedure for the Preparation under Controlled Atmosphere Conditions of Phase-Segregated Thermoplastic Polymer Electrolytes. *Polymers*. **2019**, *11*, 406.

Miguel, Á.; García, N.; Gregorio, V.; López-Cudero, A.; Tiemblo, P. Tough Polymer Gel Electrolytes for Aluminum Secondary Batteries Based on Urea: AlCl_3 , Prepared by a New Solvent-Free and Scalable Procedure. *Polymers*. **2020**, *12*, 1336.

Miguel, Á.; Fornari, R. P.; García, N.; Bhowmik, A.; Carrasco-Busturia, D.; García-Lastra, J. M.; Tiemblo, P. Understanding the Molecular Structure of the Elastic and Thermoreversible AlCl_3 :Urea/Polyethylene Oxide Gel Electrolyte. *Chem. Sus. Chem.* **2020**, *13*, 1-9.

Schoetz, T.; Leung, O. M.; Efimov, I.; Zaleski, C.; Miguel Ortega, Á.; García García, N.; Tiemblo Magro, P.; Ponce de Leon, C. Aluminium Deposition in $\text{EMImCl}:\text{AlCl}_3$ Ionic Liquid and Ionogel for Improved Aluminium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 040516.

Participación en congresos especializados.

Miguel, Á.; González, F.; Gregorio, V.; García, N.; Tiemblo, P. Simple Method to Obtain Thermoplastic Polymer Electrolytes Working with Lithium Electrochemistry. 6th Young Polymer Scientists Conference. San Sebastian. October 1st-2nd, 2018. Comunicación oral.

Miguel, Á.; González, F.; Gregorio, V.; García, N.; Tiemblo, P. Simple Method to Obtain Thermoplastic Polymer Electrolytes Working with Lithium Electrochemistry. 10th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites. San Sebastian. October 3rd-5th, 2018. Comunicación poster.

Miguel, Á.; González, F.; Gregorio, V.; García, N.; Tiemblo, P. Simple Method to Obtain Thermoplastic Polymer Electrolytes Working with Lithium Electrochemistry. 3rd Young Polymer Scientists Seminar, Sejipol. Madrid. October 30th, 2018. Comunicación oral.

Miguel, Á.; García, N.; Tiemblo, P. Estructura conformacional de poli (óxido de etileno) de ultra alto peso molecular en compuestos de inclusión con urea. X Congreso de Jóvenes Investigadores en Polímeros. Burgos, Mayo 20-23, 2019. Comunicación oral.

Miguel, Á.; García, N.; Gregorio, V.; López-Cudero, A.; Tiemblo, P. New polymer gel electrolytes for Aluminium Batteries: solvent free and scalable. Israel National Research center for Electrochemical Propulsion Annual Conference. Israel (Zoom conference). September 15-16, 2020. Comunicación oral virtual.

Actividades complementarias.

Participación en el programa Científic@s en Prácticas. Taller de carácter divulgativo para enseñar a través de la magia mi investigación predoctoral a alumnos de ESO. 28 de enero de 2020. ICTP-CSIC.

Apéndices

Apéndice I

Hidrogeles de PEO: viscoelasticidad.

1. Introducción.

Las propiedades viscoelásticas de los hidrogeles dependen de la concentración del polímero¹. Dependiendo del peso molecular existen unos límites de concentración a partir de los cuales el gel pasa de ser una red semidiluida y no enmarañada, a una disolución concentrada.

La reometría dinámica permite determinar las propiedades viscoelásticas de los geles sin perjudicar la estructura interna del material. Esta técnica de caracterización cizalla el material con una determinada frecuencia, y registra el módulo de almacenamiento, medida de la energía elástica del material ($G' = (\tau_0/\gamma_0)\cos\delta$); y registra también el módulo de pérdidas, medida de la disipación viscosa del material ($G'' = (\tau_0/\gamma_0)\sin\delta$). El parámetro τ_0 es la amplitud de la tensión, γ_0 es la amplitud de la deformación. El ángulo δ es el ángulo de pérdidas o desfase entre tensión y deformación y, en teoría, un valor $\delta = 0$ es típico de materiales elásticos, y $\delta = \pi/2$ describe un comportamiento puramente viscoso. En la **figura AI.1** se puede ver el comportamiento viscoelástico de hidrogeles obtenidos con diferentes concentraciones de PEO de peso molecular entre 1 y $40 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

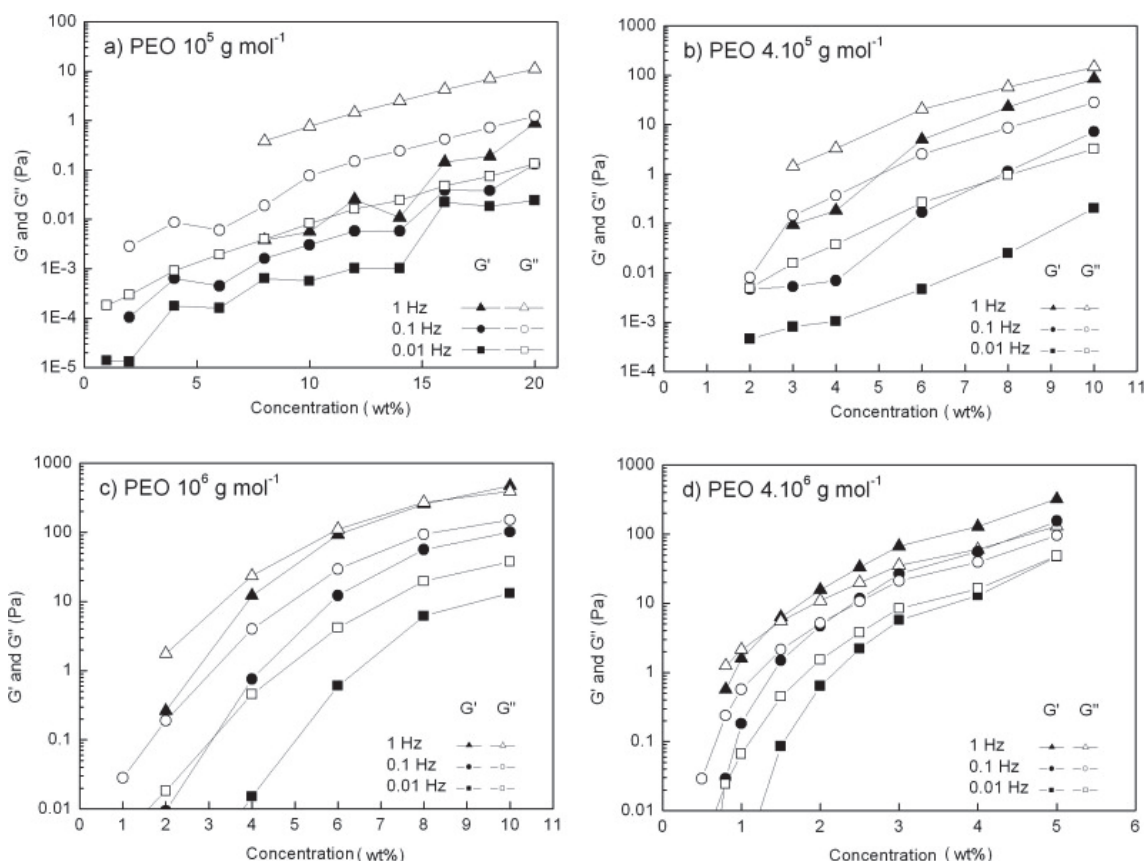


Figura A1.1. Variación del módulo de pérdidas y almacenamiento en función de la concentración de PEO con diferentes pesos moleculares, a) 1, b) 4, c) 10, y d) $40 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Adaptado con permiso de *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 336, 360-367. Copyright (c) 2009 Elsevier.

Como se puede ver en la **figura A1.1** el módulo de pérdidas de los hidrogeles es superior al módulo elástico a frecuencias bajas. En otras palabras, a baja frecuencia la deformación tiene lugar durante más tiempo, lo que facilita que una mayor cantidad de energía elástica se disipe a través de un flujo viscoso. Las cadenas de polímero tienen más tiempo para adaptarse a la deformación que están sufriendo, y lo hacen adoptando un estado energéticamente más favorable mediante el desempaquetado de los enmarañamientos².

Cuando analizamos la influencia del peso molecular en los hidrogeles con peso molecular bajo (1 y $4 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), de nuevo G'' es superior a G' para todas las frecuencias y concentraciones, revelando que se forman líquidos viscosos. Pero se puede ver que la diferencia entre ambos módulos de almacenamiento y pérdidas disminuye conforme aumenta la concentración de polímero. En otras palabras, los

hidrogeles de esos polímeros ($M_w = 1$ y $4 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) se vuelven más elásticos conforme aumenta la cantidad de polímero.

Por el contrario, los hidrogeles preparados con el polímero de mayor peso molecular (10 y $40 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) merecen ser examinados con detenimiento, teniendo en cuenta los resultados obtenidos con los electrolitos tipo gel descritos en los capítulos 4, 5 y 6. En este caso, el comportamiento reológico de estos geles cambia de viscoso ($G'' > G'$) a elástico ($G' > G''$) cuando se incrementa la cantidad de polímero para una misma frecuencia, o cuando se incrementa la frecuencia para una concentración dada.

Al contrario de lo que ocurre con las frecuencias bajas, cuando se aplica a los materiales una frecuencia de deformación alta, los enmarañamientos no tienen tiempo de relajarse en conformaciones más favorecidas energéticamente y se comportan como puntos de entrecruzamiento de una red tridimensional polimérica. En consecuencia, el gel tiene carácter semisólido elástico, y es capaz de almacenar, por un tiempo limitado, la energía que se le está suministrando.

Existe una frecuencia en la cual $G' = G''$, denominada frecuencia característica, y es el recíproco del tiempo de relajación de la red polimérica. Esta frecuencia decrece conforme aumenta el peso molecular, debido a que la longitud de la cadena es mayor, lo que supone un incremento de enmarañamientos por cadena y dificulta la capacidad de relajación de los hidrogeles. Para un peso molecular dado, cuanto mayor es la frecuencia de deformación aplicada al material, la frecuencia característica se alcanza en concentraciones menores de polímero. El aumento de la concentración del polímero en un hidrogel contribuye a dificultar los procesos de relajación de las cadenas porque se incrementa el número de las cadenas en el medio, lo que provoca que la frecuencia característica baje.

Las principales conclusiones que se pueden sacar a partir de estos resultados es que, en la máxima concentración de polímero utilizada, los enmarañamientos son el

principal factor responsable de las propiedades reológicas de los hidrogeles³. Por lo tanto la concentración crítica, la concentración que determina los estados semidiluido enmarañado y disolución concentrada⁴, es una variable crucial para obtener soluciones de PEO con propiedades viscoelásticas.

En vista a los buenos resultados obtenidos al preparar electrolitos tipo gel con PEO de peso molecular $50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y el DES U150 se va a analizar la reología dinámica de este material, y se va a comparar con los resultados obtenidos previamente con PEO de peso molecular similar descrito en los párrafos anteriores.

2. Parte experimental.

2.1. Materiales.

Se utiliza poli (óxido de etileno) (PEO) de peso molecular $50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Sigma Aldrich, San Luis, Misuri, EE.UU.) y agua de pureza MiliQ.

2.2. Procedimiento.

Se preparan hidrogeles de PEO con diferentes concentraciones (1, 2,5, 5, 7 wt%). En un vaso de precipitados se colocan 10 mL de agua MiliQ y se añade la cantidad necesaria de polímero en pequeñas porciones y con agitación vigorosa. Para las concentraciones más altas fue necesario adicionar el polímero a 70 °C para facilitar la formación del hidrogel. La disolución acuosa con 1 wt% de PEO fluye y no es considerado material con propiedades elásticas suficientes, por lo que se mide únicamente la reología de los geles con 2,5, 5 y 7 wt%.

Las medidas de reometría dinámica se llevaron a cabo en las mismas condiciones que la referencia [1]. Se utilizó un reómetro TA AR-G2 (TA Instruments, New Castle, Delaware, EE.UU.) con una geometría *crosshatched*. En primer lugar se busca la LVR (*linear viscosity rate*). Se hace un barrido de 1 a 1000 Pa con una frecuencia de

oscilación de 1 Hz. El material se encuentra en la zona LVR cuando se aplica un stress de 2 Pa. Una vez identificado el LVR se realiza el barrido de frecuencias. Las medidas de los módulos de almacenamiento y pérdidas se realizan en modo oscilatorio a 20 °C, con *preset* de 10 s^{-1} durante 120 seg, y un tiempo de equilibrado de 120 seg. Después se hace un barrido de frecuencias de oscilación de 0,01 hasta 10 Hz con un *stress* de 2 Pa, y se registran los módulos de almacenamiento y pérdidas para cada uno de los hidrogeles.

3. Resultados.

En la **figura AI.2** se pueden ver los resultados para los módulos de almacenamiento y pérdidas frente a la concentración de polímero (2,5, 5 y 7 wt%) para los hidrogeles de PEO de peso molecular $50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, en tres frecuencias distintas (0,01, 1 y 10 Hz).

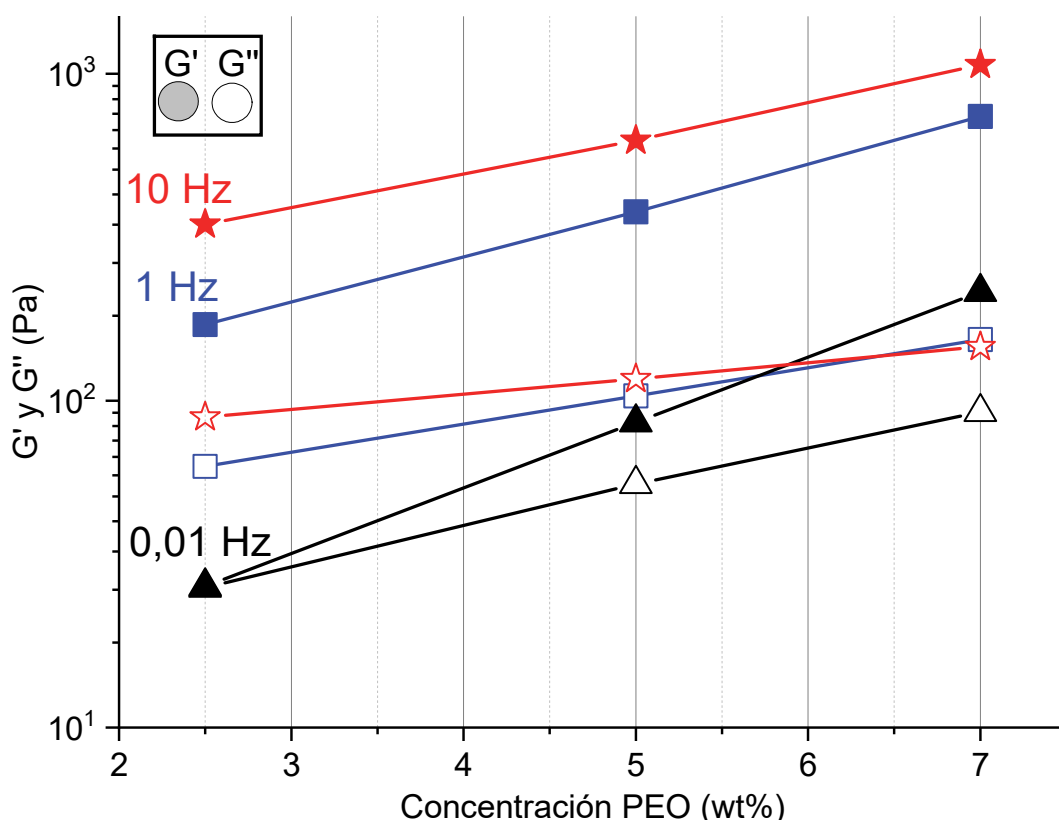


Figura AI.2. Módulos de almacenamiento (símbolos rellenos), y de pérdidas (símbolos huecos) para hidrogeles de PEO de $50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ y diferentes concentraciones.

Lo primero que se puede destacar al analizar los datos es que, para todas las frecuencias, estos hidrogeles tienen un comportamiento elástico ($G' > G''$). Conforme disminuye la frecuencia se ve que la diferencia entre ambos módulos se reduce, y para la menor frecuencia utilizada se llega a la frecuencia característica donde $G' \sim G''$ con el hidrogel de concentración 2,5 wt%. La conclusión que estos datos nos permiten sacar es que a partir de una concentración de 2,5 wt% los enmarañamientos de las cadenas de PEO de $50 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ constituyen una red tridimensional capaz de generar materiales con carácter elástico.

Si extrapolamos este comportamiento a los electrolitos tipo gel de aluminio, en los capítulos 4 y 5 se describen electrolitos con hasta 1 wt% de polímero, que como se puede ver, es una concentración demasiado baja como para generar un hidrogel. Estos geles de aluminio de concentración límite de 1 wt% sugieren que además de los enmarañamientos, las propias interacciones pueden estar contribuyendo a generar entrecruzamientos que permiten la obtención de geles a concentraciones tan bajas.

Como complemento gráfico al comportamiento viscoelástico se ha evaluado el tiempo de autofluencia de cada uno de los hidrogeles preparados, gracias al test del vaso invertido. De nuevo el gel de concentración 1 wt% fluye al voltear el vaso por lo que su tiempo no se puede contabilizar. En la **figura AI.3** se puede ver el comportamiento de cada uno de los hidrogeles.

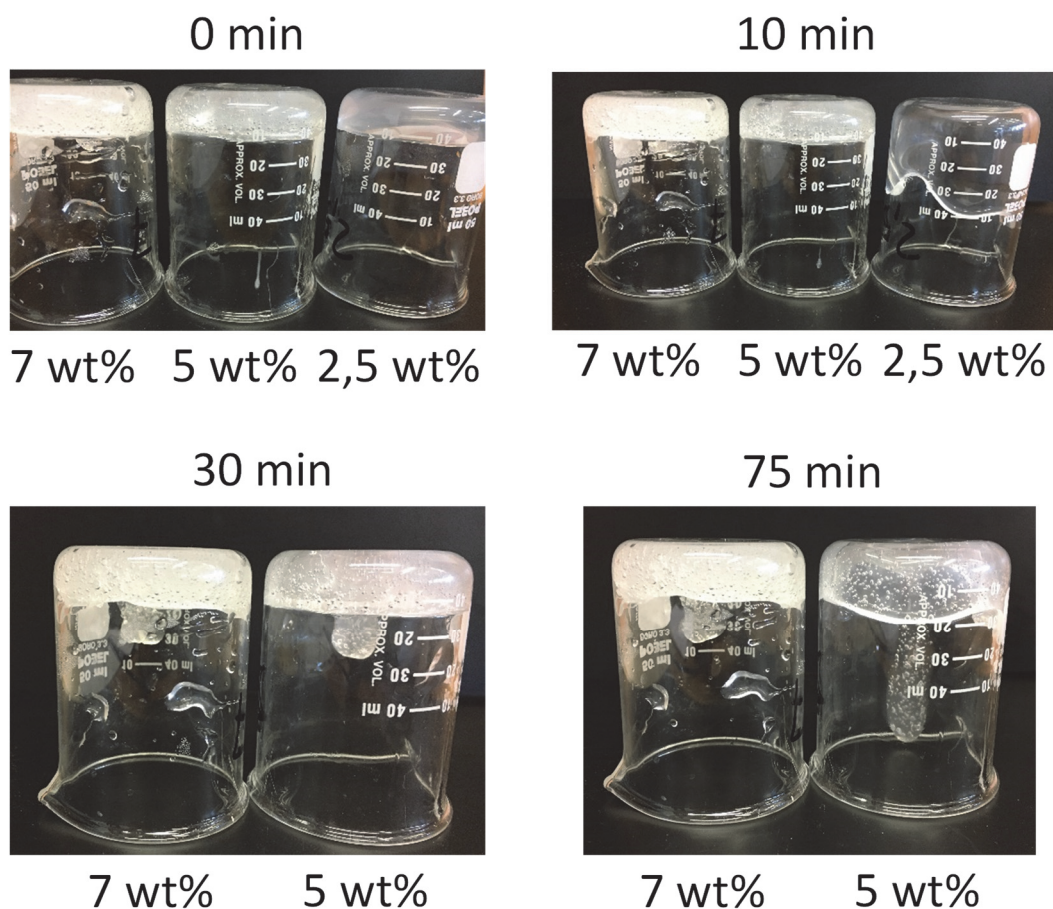


Figura A1.3. Resultados de autofluorescencia de los hidrogeles de PEO al 2,5, 5, y 7 wt%.

Tras 10 minutos se puede ver que el hidrogel de concentración 2,5 wt% fluye, mientras que no se aprecia ni una mínima deformación en los otros dos hidrogeles al 5 y 7 wt%. Pasados 30 minutos el hidrogel de concentración 5 wt% comienza a deformarse, y tras 75 minutos, se ve que el hidrogel al 5 wt% ha fluido, mientras que el hidrogel al 7 wt% a penas sufre una mínima deformación. Los enmarañamientos formados en los hidrogeles más concentrados constituyen una red tridimensional suficientemente estable que inhibe la autofluorescencia.

4. Resumen y conclusiones.

Las principales conclusiones que se puede sacar a partir de la reometría dinámica de los hidrogeles de PEO con peso molecular de $5 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ son:

- ✓ Entre las concentraciones de 2,5 y 5 wt% los enmarañamientos permiten generar una red tridimensional que proporciona carácter elástico a los geles.
- ✓ Por debajo de 2,5 wt% los hidrogeles tienen carácter elástico para las frecuencias de 1 y 10 Hz.
- ✓ Para concentraciones bajas entre 1 y 2,5 wt% los hidrogeles no son elásticos para todas las frecuencias.
- ✓ Comparativamente, es posible obtener geles con electrolitos de aluminio con una concentración de 1 wt% de PEO de $50 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sin embargo, no es posible obtener un hidrogel con esa concentración de polímero. Ello sugiere que las interacciones entre PEO y U150 tienen cierta habilidad para entrecruzar las cadenas de polímero.

Referencias bibliográficas.

1. Ebagninin, K. W.; Benchabane, A.; Bekkour K. Rheological characterization of poly (ethylene oxide) solutions of different molecular weights. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *336*, 360-367.
2. Clasen, C.; Mulicke, W. M. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1839-1919.
3. Klein, J.; Luckam, P. F. Forces between two adsorbed poly (ethylene oxide) layers in a good aqueous solvent in the range 0-150 nm. *Macromolecules.* **1984**, *17*, 1041-1048.
4. B. Briscoe, B.; Luckham, P.; Zhu, S. Pressure influences upon shear thickening of poly (acrylamide) solutions. *Rheol. Acta.* **1999**, *38*, 224–234.

Apéndice II

Compuestos de inclusión

1. Introducción.

Los clatratos o compuestos de inclusión son cristales en los que moléculas “huésped” o *guest* se mantienen en el interior de cavidades que forman las denominadas moléculas “anfitrión” o *host*, y que pueden estar estabilizados o no por enlaces de hidrógeno¹. El principal criterio a partir del cual se forman estos compuestos es que la molécula “*guest*”, la que queda ocluida, tenga el tamaño y forma adecuado para encajar en el interior de la cavidad que forman las moléculas “*host*”². Factores estereoquímicos, fuerzas de dispersión o dipolos orientados son los responsables de generar estas estructuras, un concepto de complejación que contrasta con la idea tradicional de compuesto coordinado.

Se ha podido seguir el rastro de lo que hoy se denomina compuestos de inclusión hasta casi el principio del siglo XIX^{3,4}, y sin embargo el término compuesto de inclusión fue adoptado por Schlenk más de un siglo después⁵. Además de compuestos de inclusión es posible encontrarlos en la literatura científica bajo los nombres de *occlusion compounds*, *adducts*, o *clathrates*⁶.

No hay una única clasificación de este tipo de compuestos. La primera clasificación publicada en la literatura establecía tres categorías⁷: a) compuestos estables en presencia y ausencia de las moléculas ocluidas; b) compuestos que se vuelven metaestables o recrystalizan por debajo de una determinada concentración de la molécula ocluida; y c) compuestos donde la estructura que forman las cavidades se reajusta con la concentración de moléculas que ocluye. Por el contrario, otros autores defienden otra clasificación basada en la estructura y propiedades de los mismos, y en

la que encontramos cuatro categorías², aunque en muchas publicaciones aparecen tres categorías ya que es posible incluir el tipo 3 como compuestos macromoleculares⁸:

1. Compuestos de inclusión polimoleculares.
 - a. Con canales.
 - b. Tipo caja.
2. Compuestos de inclusión monomoleculares.
3. Productos de la reacción de la prueba del yodo (*Iodine-starch test*).
4. Compuestos de inclusión macromoleculares.

De todos los tipos de compuestos que se conocen⁹, nos vamos a centrar en los que se forman a partir de urea y PEO¹⁰. Se trata de compuestos de inclusión de la categoría 1a), en los que las moléculas de urea forman canales, estabilizados por enlaces de hidrógeno alrededor de las moléculas lineales de PEO.

Teniendo en cuenta que la urea forma parte de la composición del DES uralumina, y que uno de los polímeros que permite obtener geles elásticos es PEO de peso molecular ultra alto (una molécula lineal de gran longitud), se decidió hacer un estudio con fines comparativos sobre los compuestos de inclusión formados entre urea y PEO. Es importante señalar que no se trata de compuestos nuevos, ya que al menos desde finales del siglo pasado es posible encontrar estudios conformacionales de ellos^{11,12}, formados entre urea y PEO de peso molecular por encima de $10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. En estos estudios nos vamos a apoyar para analizar los resultados obtenidos con polímeros de 9, 50 y $80 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Se han preparado compuestos de inclusión con urea y PEO de ultra alto peso molecular, y se ha analizado la conformación del PEO en los canales de urea. También se ha analizado si es posible encontrar cambios conformacionales en el polímero cuando se varía la cantidad inicial de urea con la que se preparan los compuestos.

Por último, teniendo en cuenta que estos mismos compuestos de inclusión han sido utilizados para constituir canales por los que se facilita el transporte de iones de litio en electrolitos poliméricos de PEO¹³, se va a intentar aplicar esta misma estrategia en los electrolitos de aluminio basados en uralumina. Los aspectos que nos llevan a pensar que esta hipótesis es una buena estrategia son: la disposición estirada que adoptan las cadenas poliméricas a lo largo de las cavidades de urea que incrementarían el área de interacción del material; y que la presencia de urea tanto en los compuestos de inclusión como en el electrolito uralumina podría incrementar el grado de compatibilización entre la matriz polimérica y el DES.

2. Parte experimental.

2.1. Materiales.

Se utiliza poli (óxido de etileno) (PEO) de diferentes pesos moleculares (9, 50 y $80 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) y urea 99% (Sigma-Aldrich, San Luis, Misuri, EE.UU.).

2.2. Procedimiento.

El procedimiento utilizado para preparar los compuestos de inclusión está inspirado en los descritos en la bibliografía^{12,14}. En 100 mL de agua MiliQ se disuelve la cantidad necesaria de urea. Con agitación vigorosa y temperatura de 70 °C se añaden 0,5 g de PEO en pequeñas porciones. Se mantiene la temperatura y la agitación hasta conseguir una disolución homogénea, que puede llevar varias horas para los pesos moleculares más altos. Después las mezclas se dejan enfriar a temperatura ambiente. Se separan alícuotas de 10 mL y se congelan a -20 °C para después eliminar el agua por liofilización.

Los espectros de infrarrojo FT-IR se registraron en un ATR/FT-IR PerkinElmer Spectrum Two (PerkinElmer, Waltham, Massachusetts, EE.UU.), resolución 4 cm^{-1} y 4 barridos.

Las medidas de calorimetría diferencial de barrido, DSC, se llevaron a cabo en un equipo TA Instruments Q100 (TA Instruments, Delaware, EE.UU.), mediante un procedimiento con dos ciclos de enfriamiento-calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de nuevo hasta $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido de un tercer ciclo con el mismo rango de temperaturas pero a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

3. Resultados.

En la **tabla AII.1** se pueden ver las muestras que se han preparado. Se han nombrado con el acrónimo del polímero utilizado, PEO, seguido del peso molecular dividido entre 10^5 . Por último una letra que indica la proporción molar urea:PEO del compuesto de inclusión: proporción baja (B) 1:1; proporción media (M) 7:4; y proporción alta (A) 11:4.

Tabla AII.1. Nomenclatura y composición (peso molecular, cantidad de urea y proporción de urea) de los compuestos de inclusión, junto a la composición: peso molecular, masa de urea y proporción urea:PEO.

Referencia	Mw ($10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Urea (gr.)	Proporción molar (urea:PEO)
PEO80-B	80	0,68	1:1 (B)
PEO80-M	80	1,19	7:4 (M)
PEO80-A	80	1,88	11:4 (A)
PEO50-A	50	1,88	11:4 (A)
PEO9-A	9	1,88	11:4 (A)

Las proporciones con las que se han obtenido los compuestos de inclusión, que se pueden ver en la **tabla AII.1**, se han seleccionado en base a los datos encontrados en la literatura^{12,15}.

Estos compuestos de inclusión se pueden obtener con diferentes morfologías cristalinas. Las dos principales forman canales de planta trigonal (denominada morfología estable), y canales de planta tetragonal (denominada metaestable porque con temperatura se puede reorganizar en la de planta trigonal). Por ello se elige la

proporción baja o 1:1, ya que está relacionada con el complejo tetragonal¹⁵. La proporción 7:4 o media da lugar a los canales de geometría trigonal, y una relación superior de urea, como la relación alta 11:4, podría llevar a que los compuestos de inclusión cristalicen incluso con una tercera morfología de planta hexagonal¹⁵, aunque no hemos sido capaces de identificarla por FT-IR. Todos los CI que hemos obtenido son mezcla de distintas geometrías, pudiendo inducir térmicamente la aparición de la geometría trigonal (más estable)¹⁵ a partir de las otras menos estables, como la tetragonal como vamos a ver a continuación.

3.1. Análisis de CI de distintas geometrías por FT-IR.

En la **figura AII.1** se pueden ver los espectros de los compuestos de inclusión con morfología trigonal y tetragonal, junto con los espectros de urea y PEO. En los espectros de los compuestos de inclusión es posible identificar señales características tanto de urea como de PEO. Las principales diferencias que nos permiten distinguir unos compuestos de otros utilizando FT-IR se basan en la disposición de la cadena del polímero dentro de la cavidad.

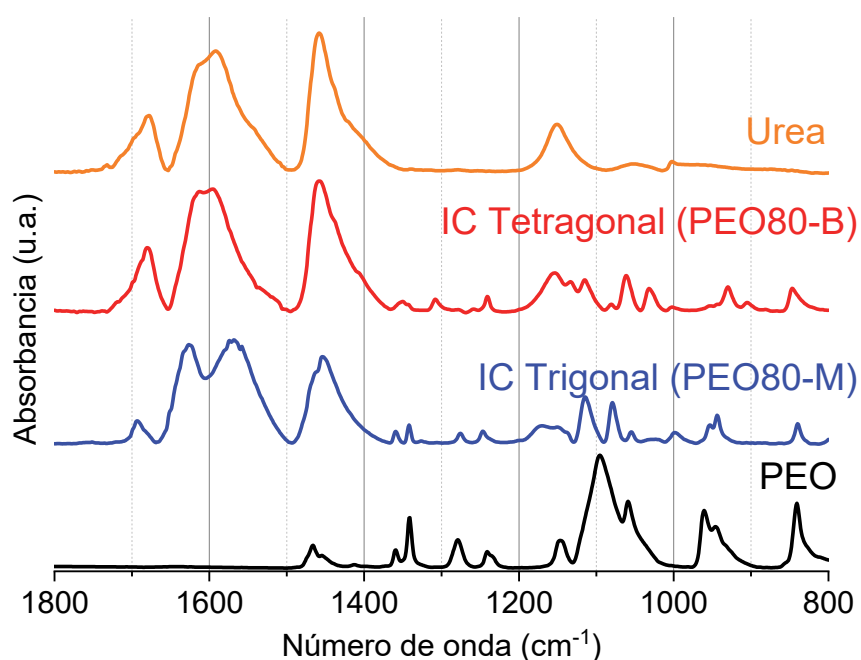


Figura AII.1. Comparación de los espectros de los compuestos de inclusión con morfología trigonal y tetragonal, junto a los espectros de PEO y urea.

Como ya se ha explicado en el capítulo 5, el espectro de PEO se corresponde mayoritariamente con su conformación tgt^{16} presente en la fase cristalina. En el compuesto tetragonal las cadenas no se encuentran en su conformación más favorecida termodinámicamente, que es la tgt^{16} ya que es posible encontrar grandes diferencias en señales como las centradas en 1100 cm^{-1} en el espectro de PEO. Por impedimentos estéricos e interacciones débiles las cadenas no pueden adoptar la conformación de mínima energía. Sin embargo, está descrito en la bibliografía como el complejo tetragonal o metaestable puede reorganizarse térmicamente en uno trigonal, que también es denominado estable¹⁷. Para comprobar este comportamiento con los compuestos de inclusión preparados con PEO de peso molecular ultra alto se registra el espectro de infrarrojo del compuesto de inclusión tetragonal PEO80-B. Después esa misma muestra se introduce en una estufa durante 3 horas a 80 °C . De nuevo se registra el espectro de infrarrojo del material tras sacarlo de la estufa y dejarlo enfriar a temperatura ambiente. En la **figura AII.2** se puede ver ambos compuestos de inclusión tetra y trigonal, y el espectro de PEO80-B tras el tratamiento térmico.

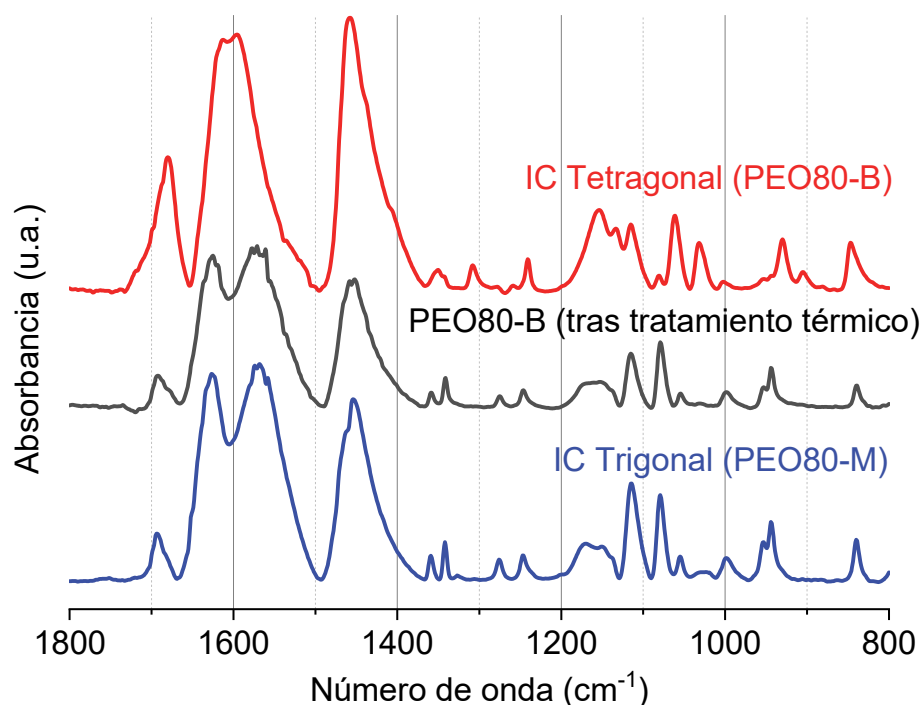


Figura AII.2. Ampliación de los espectros de infrarrojo de PEO80-B, PEO80-B (tras el tratamiento térmico) y PEO80-M.

El espectro de PEO80-B tras el tratamiento térmico es igual que el de un compuesto de inclusión con morfología trigonal. La manera de identificar una u otra morfología, como ya se ha comentado, consiste en seguir la disposición conformacional de las cadenas de PEO en los canales a través de las señales asignadas a diferentes modos de vibración. Cuando el compuesto de inclusión PEO80-B se introduce en una estufa a 80 °C, se supera la temperatura de fusión del polímero, que es de 65 °C (ver DSC en la **figura AII.5**), lo que provoca un movimiento en las cadenas poliméricas que permite la reestructuración de las mismas en una conformación que guarda muchas similitudes con la *tgt*. Aun así, las cadenas se encuentran dentro de los canales de urea¹⁸, por lo que no es posible una reacomodación total debido a las interacciones débiles que se forman entre el polímero y los compuestos de inclusión en el interior de los canales, aunque sí pueden reacomodarse en conformaciones más favorecidas termodinámicamente que las que adoptan las cadenas en los canales tetragonales.

Para homogeneizar los CI preparados, todas las muestras pasan por el mismo tratamiento térmico descrito en este apartado. Con ello se consigue disponer todas las muestras en la geometría trigonal estable. Con ayuda de FT-IR en el apartado siguiente se analiza la conformación de PEO dentro de los canales de geometría trigonal, y si factores como la cantidad inicial de urea tienen influencia sobre disposición del polímero en los canales de urea de los CI.

3.2. Análisis estructural de PEO en CI trigonales por FT-IR.

Antes de centrarnos en cómo utilizar los compuestos de inclusión como electrolitos de aluminio se va a analizar en profundidad cómo es la conformación de PEO dentro de los canales de planta trigonal, los compuestos de inclusión denominados estables. En la **figura AII.3** se pueden ver los espectros de PEO y de los compuestos de inclusión PEO80-B, PEO80-M, y PEO80-A, para ver cómo afecta la cantidad inicial de urea a los mismos.

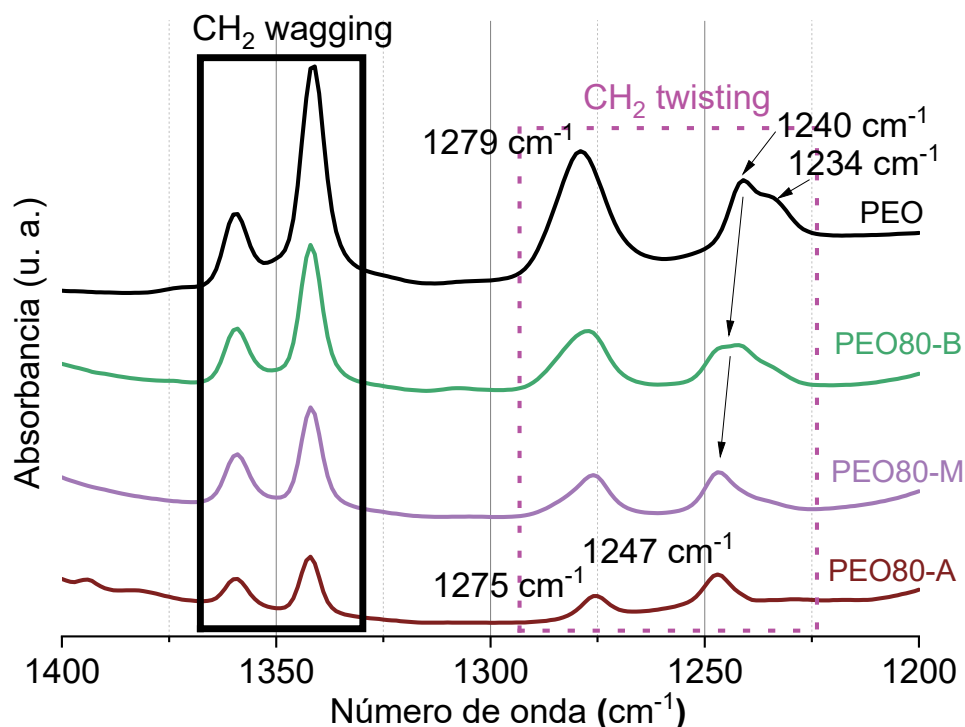


Figura AII.3. Espectros de FT-IR en la región 1400-1200 cm⁻¹ de los compuestos PEO80-A, PEO80-M, PEO80-B y PEO.

En estado puro el polímero PEO adquiere una estructura semicristalina en hélice con un periodo de siete unidades oxietilénicas distribuidas en dos giros de la cadena. Esta morfología es posible por una conformación *trans* (CO-CC), *gauche* (OC-CO), *trans* (CC-OC) (*tgt*)¹⁹. Los modos de vibración $\omega(\text{CH}_2)$ ¹⁰ simétrico y asimétrico se asignan a 1359 y 1340 cm⁻¹ cuando se encuentra en conformación *tgt*, que permanecen inalterados cuando se compara con los mismos modos de vibración en los compuestos de inclusión. La única diferencia que se puede apreciar es una disminución entre la relación de intensidades conforme aumenta la cantidad inicial de urea.

Cuando se compara el modo de vibración *twisting*¹⁰, al aumentar la cantidad inicial de urea para obtener los diferentes compuestos de inclusión, hay un desplazamiento de los modos de vibración originales asignados en 1278 y 1241 cm⁻¹, los modos asimétrico y simétrico, y en 1234 cm⁻¹, donde es posible encontrar un hombro que se puede asignar al acoplamiento simétrico y asimétrico. En la **figura AII.3** es posible ver una disminución de intensidad del modo de vibración asimétrico y también un desplazamiento hasta

1275 cm^{-1} . El modo de vibración simétrico se desplaza hasta 1247 cm^{-1} . Ambos desplazamientos evidencian modificaciones conformacionales que serán analizadas más adelante.

En la zona del espectro entre 1200 y 900 cm^{-1} se encuentran los modos de vibración más característicos de PEO en conformación *tgt*: se trata de las tres señales de 1145 cm^{-1} , asignada a $\nu(\text{C-O})$ y $\nu(\text{C-C})$; 1095 cm^{-1} asignada a $\nu(\text{C-O})$; y 1059 cm^{-1} asignada a $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C-C})$ y $\rho(\text{CH}_2)^{16}$. También es posible encontrar modos de vibración *rocking* asignados a las señales de 960 y 946 cm^{-1} . En la **figura All.4**, donde se muestra la región espectral entre 1200 y 900 cm^{-1} , para las muestras PEO80-B, PEO80-M, PEO80-A y PEO, se pueden ver los cambios conformacionales más significativos en la molécula de PEO para algunos modos de vibración *stretching* y *rocking*.

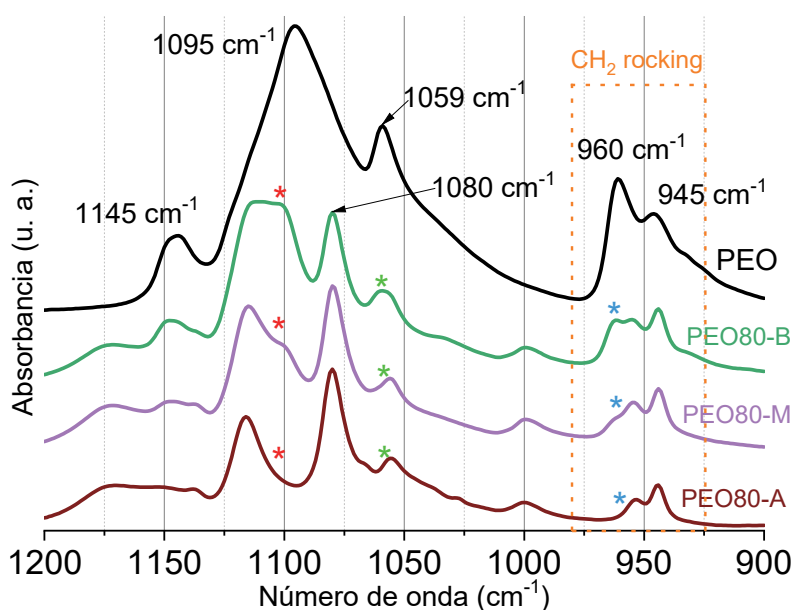


Figura All.4. Espectros de FT-IR en la región 1200-900 cm^{-1} de los compuestos PEO80-A, PEO80-M, PEO80-B y PEO.

Se han señalado con asteriscos en la **figura All.4** las variaciones más significativas de cada uno de los modos de vibración. Por un lado la intensidad del modo de vibración en 1145 cm^{-1} disminuye hasta no poder distinguirse, con cantidades iniciales de urea crecientes. La señal en 1095 cm^{-1} va desapareciendo con el aumento de urea como

señalan los asteriscos rojos, y en su lugar aparece una señal en 1114 cm^{-1} (a la izquierda de los asteriscos rojos), junto a otra nueva señal en 1080 cm^{-1} . La intensidad de la señal en 1059 cm^{-1} decae como señala el asterisco verde y en su lugar aparece una señal en 1055 cm^{-1} .

Por su parte las señales asignadas a modos de vibración *rocking* sufren modificaciones que nos van a aportar información conformacional importante. La señal de 960 cm^{-1} va desapareciendo para dejar en su lugar, conforme aumenta la cantidad de urea, una señal en 954 cm^{-1} . La señal de 945 cm^{-1} se puede considerar que se mantiene en la situación original. Esta pareja de señales es interesantísima ya que, si se compara la relación de intensidades en el espectro de PEO y el compuesto de inclusión con la mayor cantidad de urea, se puede ver que se han invertido, y es un marcador de que se ha formado el compuesto de inclusión.

En la **tabla AII.2** se puede ver un resumen de las observaciones espectroscópicas más significativas del compuesto de inclusión de concentración más alta de urea PEO80-A. Junto a estos datos se pueden ver algunos rangos de números de onda y a qué conformación están asignados en la bibliografía especializada.

Tabla AII.2. Conformaciones de enlace posibles en función de algunos modos de vibración observados.

Número de onda (cm^{-1})		Número de onda (cm^{-1})	Conformación ¹⁶
PEO	PEO80-A		
1359	1359	1360-1350	xGT-TGx / xGG-GGx
1340	1340	1340-1325	xTG-(GGx) / xTT-(TGx)
1279	1275	1295-1270	xxT
1240	n.a.	1245-1230	TGT
n.a.	1247	1265-1250	TGG
n.a.	954	955-935	xTx-xTx
946	944	950-940	xGT-TGx

Las señales de PEO coinciden con la conformación *tgt* esperada. Las señales del compuesto de inclusión indican que hay parte del polímero que sigue manteniendo la conformación original. Sin embargo, una parte de los enlaces C-O y O-C comienzan a tener cierto carácter *gauche*. Del mismo modo, hay una cierta proporción de enlaces C-C que adoptan una conformación *trans*. Esto es una consecuencia de ese estiramiento que se produce en las cadenas causado por impedimentos estéricos dentro de los canales.

Según lo observado en los espectros de infrarrojos, conforme aumenta la cantidad de urea inicial con la que se obtienen los compuestos de inclusión, la proporción de PEO en conformación *tgt* disminuye en favor de otra conformación en la que se incrementa el carácter *trans* de los enlaces C-C y *gauche* del enlace C-O. Esta nueva conformación impide la cristalización del polímero.

En la **figura AII.5** se puede ver la calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los compuestos de inclusión PEO80-B, PEO80-M y PEO80-A. Como se puede ver por el área bajo la curva en la región de fusión de PEO, alrededor de los 65 °C, la cristalinidad del PEO disminuye conforme aumenta la cantidad inicial de urea. Además aparece una nueva endoterma de fusión, con un máximo en 147 °C, que se corresponde con los cristales de los compuestos de inclusión¹².

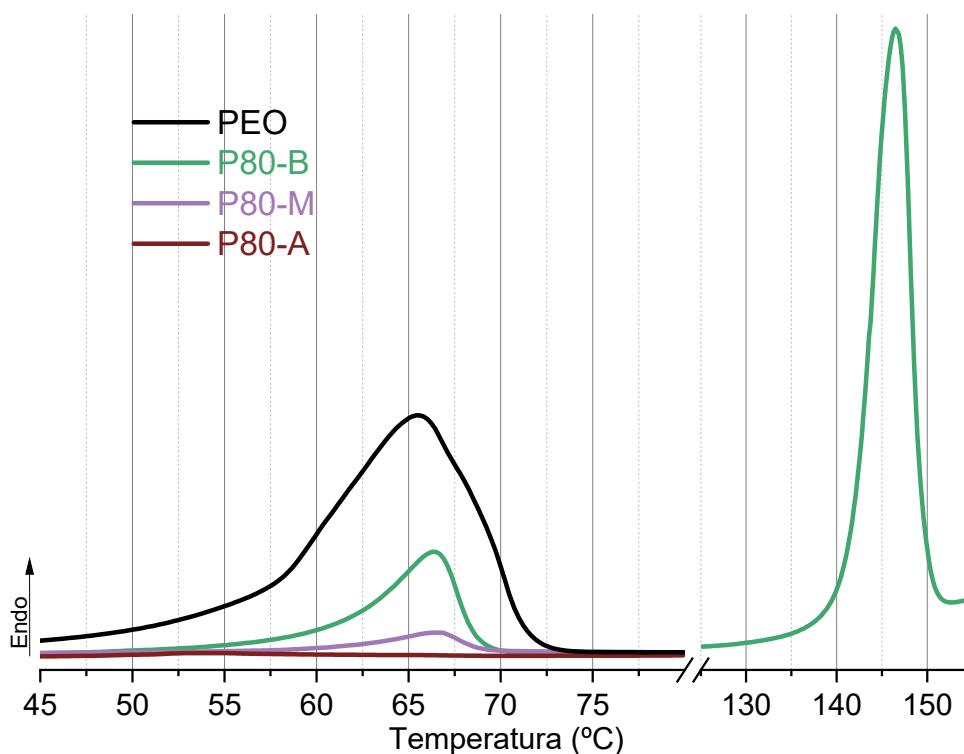


Figura AII.5. DSC de PEO y los compuestos de inclusión PEO80-B, PEO80-M y PEO80-A.

Por último, en la **figura AII.6** se pueden ver los espectros de infrarrojo de los compuestos de inclusión PEO80-A, PEO50-A, y PEO9-A, con la misma cantidad inicial de urea pero distinto peso molecular y PEO.

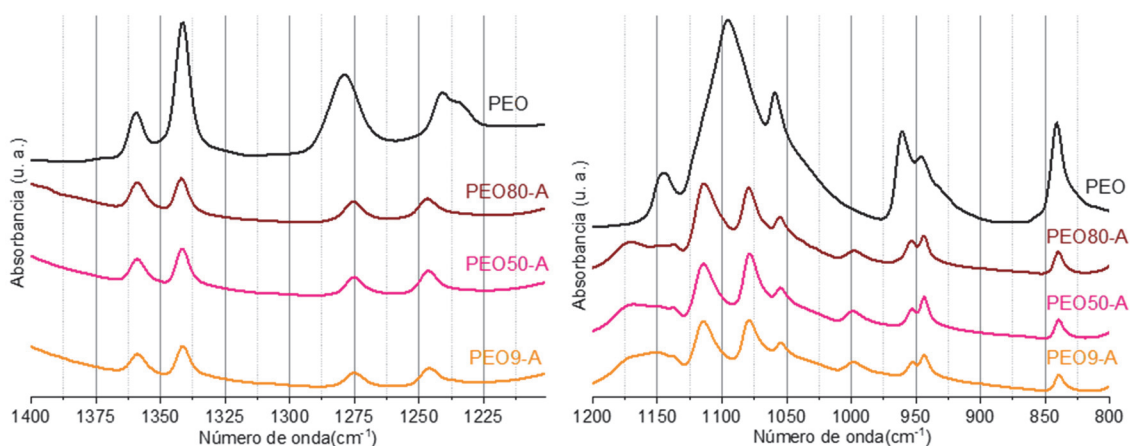


Figura AII.6. Espectros de infrarrojo de PEO y los compuestos de inclusión PEO80-A, PEO50-A y PEO9-A.

Como se puede ver en la **figura AII.6**, los espectros de los CI PEO80-A, PEO50-A, y PEO9-A son iguales entre ellos, en los que el PEO adopta la conformación similar a la

tgt, pero con cierto carácter *ttt* y *tgg*. Esto indica que la variación del peso molecular del PEO cuando se forman compuestos de inclusión con urea no tiene influencia en CI trigonales, al menos cuando se trabaja en el rango de los pesos moleculares ultra altos ($M_w > 9 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Este estudio conformacional del PEO en complejos de inclusión con urea ha resultado de una gran utilidad a la hora de comprender la estructura del PEO en los geles con electrolitos líquidos de aluminio que aparece en los capítulos 3-6.

3.3. Compuestos de inclusión y electrolitos.

Se intentaron preparar electrolitos tipo gel utilizando el método estándar para mezclar compuestos de inclusión con U150. Tras 24 horas de estabilización no se aprecia ni mezcla de los componentes ni incremento de la viscosidad, con independencia del peso molecular del PEO con en que se formaron lo CI. Gracias al conocimiento que hemos adquirido sobre geles de aluminio en esta tesis doctoral, podemos explicar este hecho de que no veamos mezcla entre los CI y U150.

Como está descrito en el capítulo 5 la combinación entre interacciones ácido-base y los enmarañamientos son esenciales para poder obtener un gel. Cuando encapsulamos las cadenas de PEO dentro de canales de urea estamos evitando precisamente ambos procesos e impidiendo la formación del gel. Por eso es entendible que los compuestos de inclusión no sean una buena materia prima para preparar geles de U150 y PEO.

Adicionalmente se probó otra estrategia basada en las observaciones de los compuestos de inclusión. Se intentó utilizar PEO liofilizado (tras ser disuelto en agua), para preparar geles de aluminio por el método estándar. En la **figura AII.7** se puede ver un ejemplo del aspecto de PEO después de liofilizar, que es esponjoso, muy diferente del aspecto pulverulento original. Con el fin de ver si esa nueva morfología, muy porosa,

favorecía las mezclas se intentó mezclar PEO liofilizado de peso molecular 50×10^5 g·mol⁻¹ con U150.



Figura AII.7. Aspecto del polímero PEO liofilizado dentro de un vial Falcon.

El resultado de la mezcla de PEO liofilizado y U150 para obtener los electrolitos fue igualmente insatisfactorio. En formato liofilizado el PEO no se disuelve en U150, y hay una gran separación de fases. Es probable que exista cierta interacción entre PEO liofilizado y U150 en la superficie del polímero, sin embargo, esta interacción solo se da con una pequeña porción de polímero. Una de las explicaciones que podemos darle es que esa supuesta interacción superficial forme una capa que impida a U150 entrar en contacto con todo el resto de polímero y se dificulte la interacción total que es necesaria para obtener un gel.

4. Resumen y conclusiones.

A pesar de que tanto la utilización de compuestos de inclusión como de PEO liofilizado para preparar electrolitos tipo gel ha sido una estrategia que no ha funcionado, hemos podido extraer algunas conclusiones:

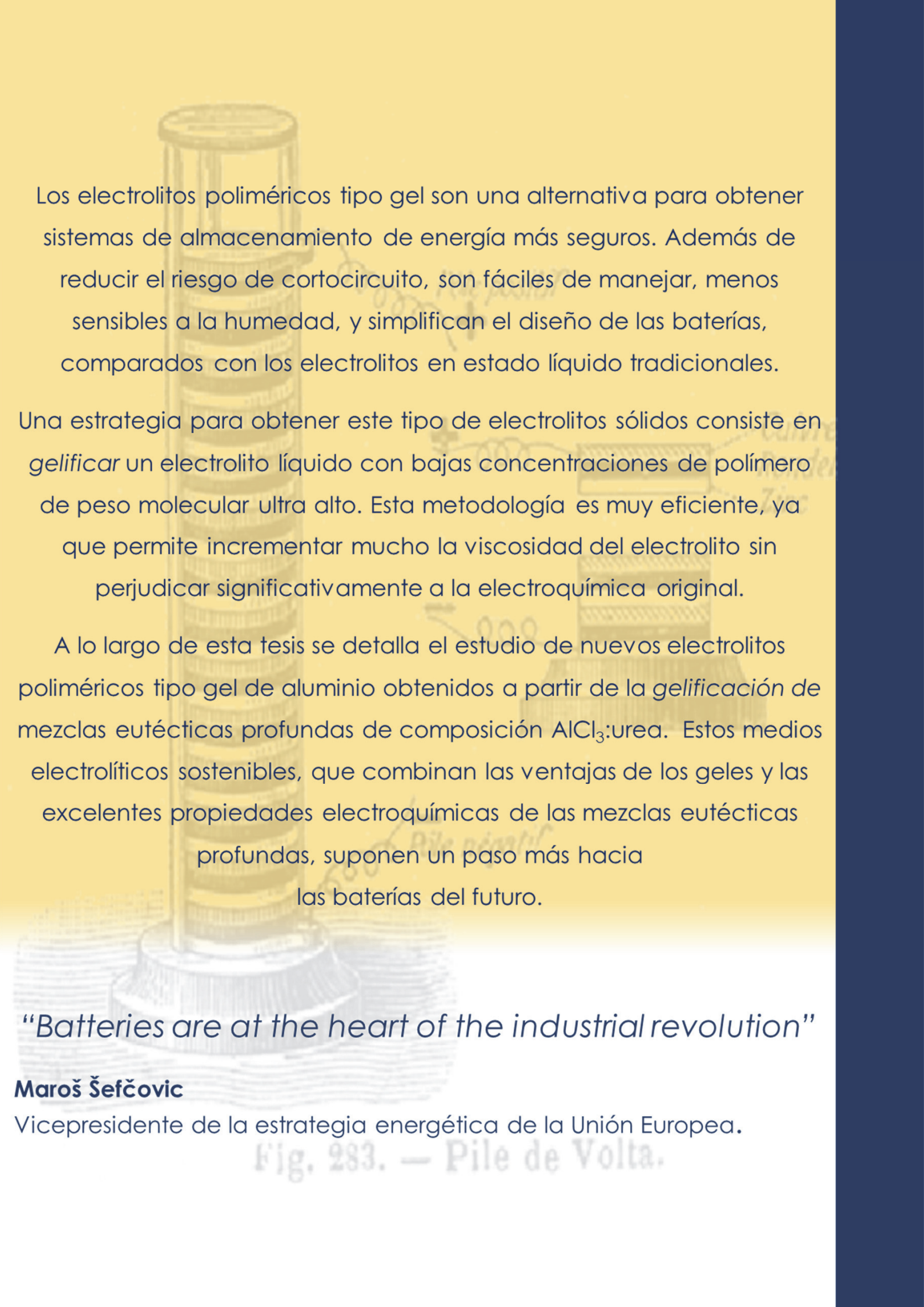
- ✓ La cantidad inicial de urea afecta a la disposición del polímero. Una proporción de urea 1:1 permite la coexistencia de PEO en su conformación natural a temperatura ambiente *tgt*, y una conformación impedida del interior de los canales trigonales de urea.

- ✓ Con un gran exceso de urea, la conformación *tgt* desaparece para dar paso solo a la conformación impedida. La explicación de esto la encontramos en que el exceso de urea permite formar un mayor número de canales, o canales de mayor longitud, que complejen una mayor proporción de polímero.
- ✓ La conformación de las cadenas de PEO en los canales de compuestos de inclusión trigonales es parecida a la conformación *tgt* original. Por el contrario, la conformación de PEO en los canales tetragonales está mucho más impedida y presenta diferencias espectrales evidentes.
- ✓ La conformación que adoptan las cadenas de PEO en los compuestos de inclusión trigonales guarda ciertas similitudes con la conformación que adopta el polímero cuando forma geles con electrolitos de aluminio.
- ✓ Por encima de $9 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, el peso molecular no influye sobre la conformación del polímero en el interior de los canales de urea trigonales cuando constituyen compuestos de inclusión.

Referencias bibliográficas.

1. Anderson, N. G. Chapter 13. Final Product Form and Impurities. In, Anderson, N. G. Practical Process Research and Development. A guide for Organic Chemists. (2nd Ed.), **2012**, Elsevier Academic Press. Amsterdam:The Netherlands.
2. Frank, S.G. Inclusion compounds. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. **1975**, *64*, 1585-1604.
3. Faraday, M. On Hydrate of Chlorine. *Quart. J. Sci.* **1823**, *15*, 71.
4. Davy, H. On some of the combinations of oxymuriatic acid gas and oxygen and on the chemical relations of the properties. *Philos. Trans. R. Soc. London*. **1811**, *101*, 1.
5. Schlenk, W. Jr. Die Harnstoff-Addition der aliphatischen Verbindungen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. **1949**, *565*, 204-240.
6. Powell, H. M. 15. The structure of molecular compounds. Part IV. Clathrate compounds. *J. Chem. Soc.* **1948**, 61-73.
7. Barrer, R. M. Molecular-sieve action of solids. *Quart. Rev.* **1949**, *3*, 293.
8. Baron, M. *Org. Chem. Bull.* **1957**, *29*, 1.
9. Davies, J. E. D.; Kemula, W.; Powell, H. M.; Smith, N. O. Inclusion Compounds – Past, Present, and Future. *J. Incl. Phenom.* **1983**, *1*, 3-44.
10. Vasanthan, N.; Shin, I. D.; Tonelli, A. E. Structure, Conformation and Motions of Poly (ethylene oxide) and Poly (ethylene glycol) in their Urea Inclusion Compounds. *Macromolecules*. **1996**, *29*, 263-267.
11. Bogdanov, B.; Michailov, M.; Uzov, C.; Gavrilova, G. Phase transformation on heating of undercooled melt of poly(ethylene oxide)-urea molecular complex. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2227-2231.
12. Gao, Y.; Yao, S. -F.; Ye, H. -M.; Guo, B. -H.; Xu, J. Orientation of polymer chains in spherulites of poly (ethylene oxide)-urea inclusion compounds. *Polymers*. **2017**, *130*, 209-217.
13. Yan, X.; Peng, B.; Hu, B.; Chen, Q. PEO-urea-LiTFSI ternary complex as solid polymer electrolytes. *Polymer*. **2016**, *99*, 44-48.

14. Ye, H. -M.; Peng, M.; Xu, J.; Guo, B. -H.; Chen, Q.; Yun, T. -L.; Ma, H. Conformation transition and molecular mobility of isolated poly (ethylene oxide) chains confined in urea nanochannels. *Polymer*. **2007**, 48, 7364-7373.
15. Suehiro, K.; Nagano, Y. Structural studies on molecular complexes of polyethers, 1. Urea-ethylene oxide oligomer complexes. *Die Makromolekulare Chemie*. **1983**, 184, 669-674.
16. Matsuura, H.; Fukuhara, K. Vibrational Spectroscopic Studies of Conformation of Poly (oxyethylene). II. Conformation-Spectrum Correlations. *J. Pol. Sci: Part B: Polym. Phys.* **1986**, 24, 1383-1400.
17. Smith, A. E. The Crystal Structure of the Urea-Hydrocarbon Complexes. *Acta Cryst.* **1952**, 5, 224-235.
18. Hikichi, K.; Oka, D.; Shibata, T.; Uzawa, J. Molecular Motion of Polyethylene Oxide in the Urea Complex. *Polym. J.* **1999**, 31, 692-694.
19. Takahashi, Y.; Sumita, I.; Tadokoro, H. Structural Studies of Polyethers. IX. Planar Zigzag Modification of Poly (ethylene Oxide). *J. Pol. Sci: Pol. Phys. Ed.* **1973**, 11, 2113-2122.



Los electrolitos poliméricos tipo gel son una alternativa para obtener sistemas de almacenamiento de energía más seguros. Además de reducir el riesgo de cortocircuito, son fáciles de manejar, menos sensibles a la humedad, y simplifican el diseño de las baterías, comparados con los electrolitos en estado líquido tradicionales.

Una estrategia para obtener este tipo de electrolitos sólidos consiste en *gelificar* un electrolito líquido con bajas concentraciones de polímero de peso molecular ultra alto. Esta metodología es muy eficiente, ya que permite incrementar mucho la viscosidad del electrolito sin perjudicar significativamente a la electroquímica original.

A lo largo de esta tesis se detalla el estudio de nuevos electrolitos poliméricos tipo gel de aluminio obtenidos a partir de la *gelificación* de mezclas eutécticas profundas de composición AlCl_3 :urea. Estos medios electrolíticos sostenibles, que combinan las ventajas de los geles y las excelentes propiedades electroquímicas de las mezclas eutécticas profundas, suponen un paso más hacia las baterías del futuro.

“Batteries are at the heart of the industrial revolution”

Maroš Šefčovic

Vicepresidente de la estrategia energética de la Unión Europea.

Fig. 283. — Pile de Volta.